JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 72.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des zweiundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(1. Juli 1905.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

52. Paul Jannasch und Friedrich Rühl: Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit 1

53. Paul Jannasch und Wilhelm Cohen: Über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin 14

54 Paul Jannasch und Johannes Schilling: Über die quantitative Trennung des Eisens und Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin 26

Paul Jannasch: Ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden 35

Paul Jannasch: Über die Vertreibung der Ammonsalze nach Fällungen bei Gegenwart von Ammonsalzen. (Vorläufige Mitteilung) 38

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIII. A. Lottermoser: Über colloïdale Salze I (Silbersalze) 39

Zweites Heft.

(12. Juli 1905.)

Seite

G. Gustavson: Über die bei der Synthese der Benzolhomologen nach Friedel und Crafts entstehenden, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchloridfermente enthaltenden Verbindungen 57

Daniel Lagerlöf: Antwort an Herrn Julius Thomsen hinsichtlich seiner Beurteilung (Januar 1905) meiner „Thermochemischen Studien“ 80

Drittes und viertes Heft.

(3. August 1905.)

Hans von Liebig: Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin 105

W. P. Jorissen und W. E. Ringer: Die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid 173

J. Kondakow: Stereoisomere Menthole 185

J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Synthetisches und natürliches Phellandren 193

Gustav Heller und Heinrich L. Meyer: Über Fluoresceïn und die Nichtexistenz des β-Dinitro-p-dibrombenzols . 197

Fünftes Heft.

(25. August 1905.)

Hugo Bauer: Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung 291

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

55. Hartwig Franzen: Über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung 211

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Alfred Benrath: Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht 220

Alfred Benrath: Über die Einwirkung schwacher konzentrierter Säuren auf Metallchloride 228

O. Hesse: Zur Kenntnis der Cotorinden 243

Sechstes Heft.

(5. September 1905.)

Seite

R. Gnehm u. L. Bauer: Zur Kenntnis der Oxazone . . 249

Julius Meyer: Zur Theorie der Autoxydation 278

Siebentes Heft.

(6. Oktober 1905.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

56. E. Mohr: Beitrag zur Kenntnis der Hofmannschen Reaktion 297

J. M. Lovén: Beiträge zur Kenntnis der optisch aktiven Phenäthylamine (α-Aminoäthylbenzole) 307

M. Rogow: Über eine Klasse von in wäßrigen Alkalien unlöslichen Phenolen. (Vorläufige Mitteilung) 315

Julius Tröger und Paul Vasterling: Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindungen von arylsulfonierten Acetonitrilen 323

Julius Thomsen: Herrn Daniel Lagerlöfs „Antwort“ . 341

Carl Goldschmidt: Quantitative Bestimmung des Formaldehydes 343

Achtes, neuntes und zehntes Heft.

(30. Oktober 1905.)

C. Hensgen: Zur Dissoziation der Elektrolyte 345

C. von Rechenberg und W. Weisswange: Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen . . 478

Elftes Heft.

(18. November 1905.)

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig von H. Beckurts.

G. Frerichs und L. Hartwig: Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure 489

Seite

J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling: Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-m-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat 511

Carl Goldschmidt: Über den Nachweis von Formaldehyd 536

Zwölftes Heft.

(16. Dezember 1905.)

Arthur Michael: Über die Darstellung reiner Alkylmalonester 537

Untersuchungen aus dem organ.-chem Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIV. W. König: Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol 555

Berichtigungen 562

Register 563

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

52. Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit;

von

Paul Jannasch und **Friedrich Rühl.**[1])

4. Mitteilung.

I. Die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium.

1. Die alleinige Fällung des Eisens.

Die Eigenschaft des Mangans, bei Gegenwart von Hydroxylamin durch Ammoniak, selbst bei anhaltendem Kochen solcher Lösungen, nicht gefällt zu werden, war die Veranlassung, auf Grund dieses typischen Verhaltens hin eine quantitative Trennung von Eisen und Mangan zu bewerkstelligen. Zuvörderst erschien es notwendig, sich über die Bedingungen zu unterrichten, unter welchen das Eisen bei Gegenwart von Hydroxylamin quantitativ abgeschieden wird, was in den folgenden Versuchen geschah.

Zur Verwendung gelangte teils das sogenannte Mohrsche Salz, teils Eisenammonalaun.

Man löst die gewogene Substanz (0,3 g bis 0,5 g) in heißem

---

[1]) Ber. **26**, 1786 (1893); **31**, 2377 (1898); **33**, 631 (1900). — Das spezielle analytische Verhalten des Hydroxylamins bei den Fällungen und Trennungen ist in der nächsten 5. Mitteilung des Näheren erörtert.

Wasser nebst 5 ccm konzentrierter Salzsäure und setzt eine entsprechende Menge Hydroxylamin hinzu.

Hat man das Ferrisalz genommen, so entfärbt sich bei genügendem Überschuß von Hydroxylamin dessen gelbe Lösung.

Doch möchten wir gleich an dieser Stelle vor der Anwendung einer allzugroßen Quantität von Hydroxylamin abraten, weil sonst der bei der späteren Behandlung entstehende Niederschlag von Eisenhydroxyd[1]) zu fein verteilt ausfällt und dann leicht trübe durch das Filter läuft. Am besten hat sich bei sämtlichen vorliegenden Versuchen die Verwendung von etwa fünf bis sieben mal soviel an Hydroxylamin, wie das Gewicht der angewandten Substanz beträgt, bewährt.

Zu der völlig farblosen Lösung wurden nun in der Hitze 30 ccm konzentriertes Ammoniak hinzugefügt. Doch muß man, um Verluste zu vermeiden, der entstehenden Gasentwicklung wegen, dabei vorsichtig verfahren. Auch erscheint aus demselben Grunde die Verwendung eines hohen, bedeckten Becherglases für geboten, sowie im Hinblick auf das in der Flüssigkeit vorhandene freie Ammoniak, die ausschließliche Benutzung von Jenenser Gläsern, bezw. Porzellanbechern wünschenswert.

Durch das hinzugefügte Ammoniak fällt sofort ein feinpulveriger, hochroter Niederschlag heraus, der sich auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht vollkommen zusammenballt. Um ihn daher quantitativ abzufiltrieren, bedient man sich am zweckmäßigsten eines doppelten Filters, dessen Innenteil 1 cm niedriger ist als die Außenhülle. Es wird auf diese Weise das sonst sich vollziehende Emporsteigen der Fällung über die Filterränder hinaus vermieden.

Nachdem der Niederschlag quantitativ gesammelt war, wurde er mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann getrocknet, über dem Bunsenbrenner geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Das geglühte Eisenoxyd bildet dann eine hochrote, blätterartige Masse, die in verdünnter Salzsäure sehr leicht und voll-

[1]) Wir gebrauchen durchweg für die Hydroxylamin-Ammoniakniederschläge die üblichen Namen „Eisenhydroxyd usw.“, obwohl deren Zusammensetzung mehr oder weniger davon abweicht und noch durch besondere Untersuchungen und Analysen festzustellen ist.

kommen löslich ist, und diese Eigenschaft selbst dann nicht verliert, wenn man den Tiegel der Gebläsflamme ausgesetzt hat.

Analyse I: 0,3134 g $Fe.NH_4(SO_4)_2.12H_2O$: 0,0518 g Fe_2O_3 = 16,52 % (Theorie = 16,58).

Analyse II: 0,6063 g Substanz: 0,1003 g Fe_2O_3 = 16,55 %.

Analyse III: 0,4465 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$: 0,0912 g Fe_2O_3 = 0,0821 g FeO = 18,38 % (Theorie = 18,35).

Analyse IV: 0,5214 g Substanz: 0,1061 g Fe_2O_3 = 0,0955 g FeO = 18,31 %.

Die sehr genauen Resultate der Analysen lieferten den bündigen Beweis, daß das Eisen in der beschriebenen Weise vollständig genau bestimmbar ist.

2. Die Trennung des Eisens von Mangan.

Hierzu wurden etwa 0,3 g bis 0,4 g Mohrsches Salz mit ungefähr der gleichen Quantität Mangan-Ammonsulfat gemischt und zusammen mit 5 g bis 6 g Hydroxylaminchlorid in heißem Wasser und 5—10 ccm konz. Salzsäure gelöst.

Darauf ist das Eisen, wie oben beschrieben, abzuscheiden, die Fällung $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade zu erwärmen abzufiltrieren und gründlich auszuwaschen.

Doch erwies sich bei der genauen Prüfung des Niederschlages die Trennung der beiden Metalle nicht als absolut vollständig. In dem geglühten Eisenoxyd ließen sich, wenn auch nur geringe Manganspuren nachweisen. Wir versuchten diesem Übelstande zunächst dadurch abzuhelfen, daß wir das frischgefällte und -filtrierte Eisenhydroxyd mit hydroxylaminhaltigem Wasser auswuschen. Doch hatte diese Behandlungsweise zur Folge, daß dabei feine Partikelchen des Niederschlags durch das Filter liefen.

Da auch ein größerer Zusatz von Chlorammonium zu der ursprünglichen Lösung der Ausgangssubstanzen nicht das gewünschte Ergebnis lieferte, so sahen wir uns genötigt, den ersten Eisenniederschlag mit verdünnter, heißer Salzsäure auf dem Filter zu lösen und die Ausfällung zu wiederholen. Nur genügen in diesem Falle 2—3 g Hydroxylaminchlorid, um die noch vorhandenen Manganspuren völlig gelöst zu halten.

Der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wurde am Ende getrocknet, geglüht und gewogen.

Eine äußerst sorgtältige Prüfung des Präparates bestätigte nicht nur dessen Freisein von Mangan, sondern auch von Kieselsäure.

War die letztere gelegentlich zugegen, so wurde sie durch Lösen des geglühten Eisenoxydes in heißer starker Salzsäure, was bei dieser Form desselben sehr rasch von statten geht, isoliert und für sich ermittelt.

Alle Filtrate wurden jetzt vereinigt, eingedampft, die Ammonsalze nebst Hydroxylamin auf dem Luftbade bezw. offener Flamme verjagt, der Glührückstand mit wenig verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgenommen, von zufälligen Verunreinigungen abfiltriert und das Mangan nach der bewährten Wasserstoffsuperoxydmethode gefällt.[1])

Analyse I: 0,4125 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0,4037 g $Mn(NH_4)_2.(SO_4)_2.6H_2O$ gaben 0,0842 g Fe_2O_3 = 0,0758 g FeO = 18,37 % (Theorie = 18,35) und 0,0784 g Mn_3O_4 = 0,0729 g MnO = 18,06 % (Theorie = 18,14).

Analyse II: 0,3933 g Eisen-Ammonsulfat + 0,2543 g Mangan-Ammonsulfat gaben 0,0800 g Fe_2O_3 = 0,0720 g FeO = 18,31 % (Theorie = 18,35) und 0,0492 g Mn_3O_4 = 0,0458 g MnO = 18,01 % (Theorie = 18,14).

3. Die Trennung des Eisens von Magnesium.

Zur Verwendung gelangten hier Gemenge von Eisenammonsulfat und ausgeglühter Magnesia.

Ebenso wie vorher wurde das gewogene Gemisch in heißem Wasser und konz. Salzsäure gelöst und mindestens mit der fünffachen Substanzmenge an Hydroxylamin versetzt.

Weil aber mehrere Versuche zeigten, daß sich auch in diesem Falle durch eine einmalige Abscheidung des Eisenhydroxydes mit Ammoniak eine unmittelbar genaue Trennung der beiden Metalle nicht erzielen ließ, mußte auch hier das Eisen in zweimaliger Fällung vollständig von der Magnesia befreit werden, was in derselben Weise geschah, wie bei der Scheidung des Eisens von Mangan.

Nachdem durch zweimalige Fällung das Magnesium vollkommen abgeschieden war, wurden die vereinigten Filtrate

---

[1]) Prakt. Leitf. der Gewichtsanalyse von P. Jannasch, II. Aufl., S. 31, 52 u. 436.

eingedampft, durch schwaches Glühen von Ammonsalzen und Hydroxylamin befreit und die Rückstände wieder in etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, um schließlich die darin befindliche Magnesia in der üblichen Art zu fällen. Die der Magnesiabestimmung vorausgehende Entfernung der Ammon-Hydroxylaminsalze geschah hier einzig und allein im Interesse des methodischen Prinzips. Die späteren Analysen lehrten aber, daß sich das Magnesium auch bei Gegenwart der obigen Verbindungen quantitativ durch Natriumphosphat fällen läßt.

Analyse I: 0,3838 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0,2478 g MgO gaben 0,0782 g Fe_2O_3 = 0,0704 g FeO = 18,34 % (Theorie 18,35) und 0,6833 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,2477 g MgO = 99,96 % (Theorie = 100,00).

Analyse II: 0,3586 g Eisen-Ammonsulfat + 0,1848 g MgO gaben 0,0671 g Fe_2O_3 = 0,0604 g FeO = 18,38 % und 0,5096 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,1847 g MgO = 99,99 %.

II. Die Trennung des Aluminiums von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium.

1. Die alleinige Fällung der Tonerde.

Da sich Aluminium und Chrom in analytischer Beziehung eng dem Eisen anschließen, so war zu erwarten, die bei der Eisenfällung mit Hydroxylamin gewonnenen Erfahrungen auch für die Trennungen des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium bestätigt zu finden.

Die zur Feststellung der methodischen Grundlage erforderliche Versuchsreihe wurde mit dem Aluminium begonnen.

Selbstverständlich handelte es sich in erster Linie um die Erbringung des Beweises, daß bei Gegenwart von Hydroxylamin auch wirklich eine quantitative Fällung des Aluminiums durch Ammoniak erfolgt, was die folgenden Experimente veranlaßte.

Bei den ersten Versuchen fällten wir das Aluminiumhydroxyd mit der üblichen Vermeidung jeglichen Ammoniaküberschusses und bekamen damit vollkommen befriedigende Resultate, wie die nachstehenden Analysen zeigen:

Analyse I: 0,5232 g $Al.K(SO_4)_2.12H_2O$ gaben 0,0562 g Al_2O_3 = 10,74 % (Theorie = 10,76).

Analyse II: 0,4473 g Kali-Alaun gaben 0,0480 g Al_2O_3 = 10,73 %.

Als wir aber bei der später unten beschriebenen Trennung des Aluminiums von Mangan mehrfach nicht unbeträchtliche Überschüsse von Ammoniak nahmen, zeigte sich, daß das Aluminium bei Gegenwart von Hydroxylamin auch mit überschüssigem Ammoniak quantitativ gefällt wird. Das ganze charakteristische Verhalten hierbei möge der folgende Versuch illustrieren:

Es wurde in einem Becherglase Kalialaun (etwa 0,5 g) mit heißem Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, Hydroxylamin (2,5—3 g) hinzugefügt und die Fällung mit 30 ccm konzentriertem Ammoniak bewerkstelligt.

Die Flüssigkeit blieb vorderhand klar und erst, als sie wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt worden war, zeigte sich eine schwache Trübung, die aber rasch (in 3—6 Minuten) bis zur völligen Abscheidung der Tonerde zunahm.

Läßt man nun die Fällung noch etwa eine halbe Stunde lang ruhig auf dem Wasserbade stehen, so ballt sich der Niederschlag in großen Flocken zusammen und ist in diesem Zustand sehr gut und rasch filtrierbar.

Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man sorgfältig mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt ihn als Al_2O_3.

Obwohl die quantitativen Bestimmungen recht gute Resultate lieferten, unterzogen wir doch zur Sicherheit die Filtrate eine besonderen Aluminiumprobe.

Dieselben wurden nämlich eingedampft und durch Erhitzen die vorhandenen Ammonsalze, sowie das Hydroxylamin verjagt, worauf wir den Rückstand mit wenigen Tropfen Cobaltsolution befeuchtet glühten, ohne daß irgendwelche Blaufärbung auftrat.

Damit war die Vollständigkeit der Aluminiumfällung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen erwiesen. Daß im gegebenen Falle bei wirklicher Gegenwart von Aluminium eine Reaktion hätte erfolgen müssen, zeigten wir endgiltig durch Zusatz einer Spur Kalialaun zu der geglühten Masse und erhitzten von neuem unter nunmehriger Bildung deutlich rein blauer Randpartien und Flecken in der Masse.

Analyse I: 0,5697 g $Al.K(SO_4)_2.12H_2O$ gaben 0,0615 g Al_2O_3 = 10,79 % (Theorie = 10,76).

Analyse II: 0,7780 g Kalialaun gaben 0,0834 g Al_2O_3 = 10,72 %.

Analyse III: 0,3241 g Kalialaun gaben 0,0347 g Al_2O_3 = 10,71 %.
Analyse IV: 0,3416 g Alaun gaben 0,0365 g Al_2O_3 = 10,69 %.

2. Die Trennung des Aluminiums von Mangan.

Als Ausgangsverbindungen dienten uns Kalialaun und Manganammonsulfat.

Zu der Lösung dieser Salze in Wasser und etwas Salzsäure wurde die entsprechende Menge Hydroxylamin (auf ca. 0,5 g Gesamtsubstanz 3—5 g) gegeben und heiß mit 25 ccm konz. Ammoniak das Aluminiumhydroxyd wie eben beschrieben ausgefällt.

Nachdem man hierauf so lange auf dem Wasserbade erwärmt hat, bis der Niederschlag sich abgesetzt, ist abzufiltrieren und der Rückstand mit heißem Wasser auszuwaschen.

Filter und Fällung werden dann in der gewohnten Weise verascht und geglüht.

Da das geglühte Aluminiumoxyd ein völlig weißes Aussehen hatte und auch die salzsaure Auskochung davon mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Flüssigkeit nicht die Spur einer Manganfällung lieferte, so war damit das Freisein der gewogenen Tonerde von Mangan mit Sicherheit festgestellt.

Das alles Mangan enthaltende Filtrat wurde wie bei der Trennung des Eisens von Mangan behandelt.

Analyse I: 0,4984 g $Al.K(SO_4)_2.12H_2O$ + 0,2780 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ gaben 0,0542 g Al_2O_3 = 10,88 % (Theorie = 10,76) und 0,0543 g Mn_3O_4 = 0,0505 g MnO = 18,16 % (Theorie = 18,14).

Analyse II: 0,3422 g Kalialaun und 0,2599 g Manganammonsulfat gaben 0,0367 g Al_2O_3 = 10,74 % und 0,0503 g Mn_3O_4 = 0,0468 g MnO = 18,01 %.

3. Die Trennung des Aluminiums von Zink.

Zu dieser Trennung benutzten wir ein Gemisch von Kalialaun und Zinksufat. Dasselbe wurde in heißem, etwa die 6fache Substanzmenge an Hydroxylamin enthaltenden Wasser gelöst.

Nachdem noch einige Gramme Chlorammon hinzugefügt worden waren, erfolgte die Ausfällung des Aluminiumhydroxydes mit überschüssigem Ammoniak usw.

Die Prüfung der Tonerde auf etwaige Bemengungen von

Zinkoxyd geschah durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salzsäure, Neutralisieren des Filtrates durch Natriumcarbonat, nachherigen Zusatz von Natriumacetat und etwas Essigsäure und schließliches Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure Flüssigkeit, wobei nicht die geringste Trübung eintrat, ein Zeichen, daß die Tonerde frei davon war.

Das zinkhaltige Filtrat wird eingedampft und der Trockenrückstand so lange auf dem Asbestdrahtnetze erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Selbstverständlich hat das Vertreiben der Ammonsalze unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln zu geschehen, um keine Verluste durch Verflüchtigung von Zinkspuren zu erleiden (vergl. in der folgenden Abhandlung S. 25).

Den ammonsalzfreien Rückstand nimmt man mit heißer, verdünnter Salzsäure und Wasser auf, filtriert und fällt mit Natriumcarbonat.

Analyse I: 0,3992 g $Al.K(SO_4)_2.12H_2O$ und 0,4575 g $ZnSO_4.7H_2O$ gaben 0,0428 g Al_2O_3 = 10,72 % (Theorie = 10,76) und 12,99 g ZnO = 28,39 % (Theorie = 28,33).

Analyse II: 0,1927 g Kalialaun + 0,3681 g Zinksulfat gaben 0,0207 g Al_2O_3 = 10,74 % und 0,1040 g ZnO = 28,24 %.

4. Die Trennung des Aluminiums von Nickel.

Angewandt wurden hierzu Kalialaun und Nickelammonsulfat.

Nachdem das gewogene Gemisch in heißem Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und etwas Chlorammonium zugesetzt worden war, wurde mehr als die 5fache Substanzmenge an Hydroxylamin hinzugefügt und darauf mit überschüssigem Ammoniak die Ausscheidung des Aluminiums in der Kochhitze vorgenommen.

Das gesammelte, mit kochendem Wasser ausgewaschene und geglühte Aluminiumoxyd hatte stets eine vollkommen weiße Farbe, ein Beweis, daß es unter den eingehaltenen Bedingungen absolut nickelfrei fällt, da schon sehr geringe Spuren von beigemengtem Nickeloxydul eine deutlich erkennbare Färbung der geglühten Tonerde hervorrufen.

In dem erhaltenen Tonerdefiltrate hofften wir zuerst das Ammoniak und das Hydroxylamin durch bloßes Kochen mit

Natronlauge verjagen zu können, um das Nickel direkt auszufällen.

Aber die auf solche Weise gefundenen Resultate ergaben nicht die gewünschte Genauigkeit, da kleine Nickelmengen in Lösung blieben. Es wurde daher die Ausscheidung des Nickels wiederum in der früheren Weise vorgenommen, nämlich das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, abfiltriert und das Nickel mit wenig überschüssiger Natronlauge ausgeschieden.

Analyse I: 0,4928 g Kalialaun + 0,5808 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6 H_2O$ gaben 0,0529 g Al_2O_3 = 10,74 % (Theorie = 10,76 %) und 0,1096 g NiO = 18,87 % (Theorie = 18,89).

Analyse II: 0,3426 g Kalialaun + 0,3494 g Nickelammonsulfat gaben 0,0365 g Al_2O_3 = 10,66 % und 0,0658 g NiO = 18,82 %.

5. Die Trennung des Aluminiums von Magnesium.

Analog den vorhergehenden Trennungen wurden gewogene Mengen von Kalialaun und frisch geglühter Magnesia in heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst, um durch letzteren Zusatz zugleich für die Gegenwart der nötigen Menge von Ammonsalz Sorge zu tragen.

Dann wurde wieder die erforderliche Menge Hydroxylamin hinzugesetzt, das Aluminium kochend heiß mit Ammoniak gefällt, filtriert und als Oxyd gewogen.

Aus den erhaltenen Resultaten, sowie der Prüfung der gewogenen Tonerde auf das Vorhandensein von Magnesiaspuren ging hervor, daß zur genauen Ausführung der obigen Trennungsmethode eine einmalige Fällung des Aluminiums genügt.

In dem Filtrate ist das Magnesium nach entsprechender Konzentration in bekannter Weise mit Natriumphosphat zu fällen.

Das gewogene Pyrophosphat erwies sich bei sorgfältigem Arbeiten als frei von Tonerde und Kieselsäure.

Analyse I: 0,4781 g Kalialaun + 0,4783 g MgO gaben 0,0521 g Al_2O_3 = 10,89 % (Theorie = 10,76) und 1,3268 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,4780 g MgO = 99,94 %.

Analyse II: 0,2386 g Kalialaun + 0,2472 g MgO gaben 0,0258 g Al_2O_3 = 10,82 % und 0,6812 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,2469 g MgO = 99,87 %.

III. Die Trennung des Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium bei Gegenwart von Hydroxylamin.

1. Die alleinige Chromfällung.

Eine gewogene Menge (0,4—0,5 g) von Kaliumdichromat wurde bei Gegenwart von 10 ccm konz. Salzsäure in heißem Wasser gelöst und mit 3—5 g Hydroxylamin versetzt.

Sofort trat unter lebhafter Gasentwicklung die Reduktion des Chromates zu Chromisalz ein. Diese Reduktionswirkung ist eine so energische, daß sie auch in der Kälte und selbst in neutraler Lösung stattfindet.

Die so erhaltene, rein grüngefärbte Flüssigkeit wurde nun in der Siedehitze mit 30 ccm konz. Ammoniak versetzt.

Ähnlich wie früher bei der Fällung des Aluminiums trübte sich die Flüssigkeit anfangs nur und es verliefen einige Minuten, bis sich der Niederschlag vollständig ausgeschieden hatte. Diese Fällung ist zunächst sehr feinflockiger Natur. Erst wenn man eine halbe bis eine ganze Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt hat, setzt sich der Niederschlag in großen Flocken zu Boden und kann nun vorteilhaft gesammelt und ausgewaschen werden. Filtriert man zu früh ab, so läuft er mitunter trübe durch das Filter.

Der Niederschlag selbst hat eine hellviolette Farbe, ist in nicht zu großen Überschüssen von Ammoniak unlöslich, leicht filtrierbar, läßt sich gut auswaschen und greift nicht im mindesten die Porzellanbecher respektive Jenenser Gläser an,[1]) alles Vorzüge, die diese Form der Chromausscheidung unstreitig vor der gewöhnlichen, nur mit Ammoniak ausgeführten Fällung auszeichnet.

Der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wird nun mit dem Filter getrocknet und geglüht.

Dieses Chromoxyd ist ein schöngrünes, unter dem Mikroskop kristallinisch erscheinendes Pulver.

Analyse I: 0,4278 g $K_2Cr_2O_7$ gaben 0,2207 g Cr_2O_3 = 51,64 % (Theorie = 51,70).

---

[1]) Auch die gewöhnlichen Bechergläser leiden nicht merklich bei normaler Ausführung der Fällung.

Analyse II: 0,3826 g $K_2Cr_2O_7$ gaben 0,1974 g Cr_2O_3 = 51,60 %.
Analyse III: 0,4273 g gaben 0,2205 g Cr_2O_3 = 51,61 %.
Analyse IV: 0,5434 g gaben 0,2805 g Cr_2O_3 = 51,62 %.

2. Die Trennung des Chroms von Mangan.

Für die Trennung von Mangan und Chrom besitzen wir bereits eine vortreffliche Methode[1]), die darauf beruht, daß man letzteres in natronalkalischer resp. ammoniakalischer Lösung mit 5—10prozent. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wobei das erstere als MnH_2O_3 zurückbleibt. Dieses Verfahren zeichnet sich nicht nur durch seine Genauigkeit, sondern auch durch einfache Ausführbarkeit vorteilhaft aus und hat sich in der Praxis des Laboratoriums vollkommen bewährt.

Aber auch die im Nachstehenden beschriebene Trennung von Mangan und Chrom ermöglicht es, diese bisher schwierige quantitative Aufgabe nunmehr rasch, sicher und genau zu bewerkstelligen.

Zur Ausführung des Verfahrens wurden etwa 0,3—0,5 g Kaliumdichromat und die ungefähr gleiche Quantität Mangan-Ammon-Sulfat gemischt und in einem Becherglase mit heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst.

Nach Zusatz der entsprechenden Mengen Chlorammonium und Hydroxylamin (3—5 g) erfolgte die Reduktion des Chromates, worauf wie vorher das Chrom aus kochender Flüssigkeit mit 40 ccm konz. Ammoniak quantitativ gefällt werden konnte.

Sobald sich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade durch Absetzen des Niederschlags geklärt hatte, wurde abfiltriert und das Chrom als Oxyd bestimmt.

Die Prüfung dieses Präparates auf die Gegenwart von Manganspuren ergab stets deren Abwesenheit.

Das erhaltene Filtrat wird eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in verdünnter Salzsäure heiß aufgenommen und das Mangan mit ammoniakalischem Superoxyd gefällt.

Die vollkommene und leichte Löslichkeit des geglühten Mangans in Salzsäure bewies die Abwesenheit von Chromoxyd und Kieselsäure.

---

[1]) Praktischer Leitfaden der Gesichtsanalyse, II. Aufl., S. 59, 62, 179, 186 u. 437.

Analyse I: 0,2054 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,5944 g Manganammonsulfat gaben 0,1060 g Cr_2O_3 = 51,60 % (Theorie = 51,70) und 0,1159 g Mn_3O_4 = 0,1078 g MnO = 18,14 % (Theorie = 18,14).

Analyse II: 0,4390 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,5522 g Manganammonsulfat gaben 0,2267 g Cr_2O_3 = 51,64 % und 0,1074 g Mn_3O_4 = 0,0999 g MnO = 18,09 %.

3. Die Trennung des Chroms von Zink.

Je 0,2—0,3 g Chromkalialaun und Zinksulfat wurden in heißem Wasser gelöst, wiederum mit den üblichen Mengen Hydroxylamin und Salmiak versetzt und nunmehr in der Kochhitze die Chromfällung mit überschüssigem Ammoniak (30 ccm) vollzogen.

Der filtrierte und gut ausgewaschene Niederschlag wurde dann getrocknet, geglüht und gewogen. Seine Prüfung auf etwa mitgerissene Spuren von Zink gaben abermals den Beweis von deren vollkommener Abwesenheit. In zweifelhaften Fällen wird man die Fällung des Chroms wiederholen.

Übrigens läßt sich eine Beimengung von Zinkoxyd leicht daran erkennen, daß das erhaltene Chromoxyd blätterartige Partien mit gelblich gefärbten Rändern einschließt, während es sonst wie schon früher erwähnt, in reinem Zustand gleichmäßig schön grün gefärbt erscheint.

Die weitere Verarbeitung des Filtrates erfolgte in schon beschriebener Art. Man reguliere die Temperaturverhältnisse bei der Verjagung der Ammonsalze so, daß eine Verflüchtigung von Zinkspuren ausgeschlossen ist, löse den Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure und fälle das Zink wie sonst.

Analyse I: 0,3674 g $CrK(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0,2082 g Zinksulfat gaben 0,0566 g Cr_2O_3 = 15,41 % (Theorie = 15,30) und 0,0588 g ZnO = 28,24 % (Theorie = 28,33).

Analyse II: 0,2350 g Chromkaliumalaun + 0,3226 g Zinksulfat gaben 0,0359 g Cr_2O_3 = 15,30 % und 0,0910 g ZnO = 28,21 %.

4. Die Trennung des Chroms von Nickel.

Da diese Trennung sich ganz analog der früher beschriebenen Trennung des Aluminiums von Nickel verhält, so sei hier nur eine kurze Beschreibung der angewandten Mengenverhältnisse angeführt.

Ein gewogenes Gemisch von Kalichromalaun und Nickel-Ammonsulfat wurde in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 7—10 g Hydroxylamin versetzt. Nachdem hierauf noch Chlorammonium hinzugefügt worden war, erfolgte die Ausfällung des Chroms mit 30—40 ccm Ammoniak.

Das Filtrat wurde eingedampft, durch vorsichtiges Erhitzen von Ammonsalzen und Hydroxylamin befreit, der Glührückstand mit Wasser und Salzsäure warm aufgenommen und das Nickel darin mit Natronlauge gefällt.

Analyse I: 0,4988 g Chromkaliumalaun + 0,8510 g Nickelammonsulfat gaben 0,0762 g Cr_2O_3 = 15,27 % (Theorie = 15,30) und 0,1600 g NiO = 18,80 % (Theorie = 18,89).

Analyse II: 0,6921 g Chromkaliumalaun + 0,2467 g Nickelammonsulfat gaben 0,1058 g Cr_2O_3 = 15,29 % und 0,0465 g NiO = 18,84 %.

5. Die Trennung des Chroms von Magnesium.

Als Ausgangsmaterial kamen hierbei reines Kaliumdichromat und Magnesiumsulfat zur Verwendung.

Je 0,3 g derselben wurden zusammen mit 3—5 g Hydroxylaminchlorid in Wasser bis zur Lösung erwärmt, worauf die Abscheidung des Magnesiums wie früher erfolgte.

Analyse I: 0,2642 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,4363 g $MgSO_4.7H_2O$ gaben 0,1363 g Cr_2O_3 = 51,59 % (Theorie = 51,70) und 0,1975 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0716 g MgO = 16,39 % (Theorie = 16,39).

Analyse II: 0,3824 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,2611 g Magnesiumsulfat gaben 0,1976 g Cr_2O_3 = 51,68 % und 0,1176 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0426 g MgO = 16,32 %.

53. Über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin;

von

Paul Jannasch und **Wilhelm Cohen.**

5. Mitteilung.[1])

Von dem einen von uns und seinen Schülern sind bereits eine größere Anzahl Trennungen mittelst Hydroxylamins ausgeführt worden, welche sich nicht nur durch die Genauigkeit der Resultate, sondern auch durch günstige Arbeitsbedingungen auszeichnen.

Die Wirkung des Hydroxylamins beruht einerseits auf seiner starken Reduktionsfähigkeit, andererseit auf der Bildung sich eigenartig verhaltender Doppelsalze, sowie auf der Erhöhung der Unlöslichkeit der Ammoniakniederschläge im Überschuß des Fällungsmittels.

Letztere Eigenschaft tritt besonders bei den Hydroxyden von Chrom und Aluminium hervor und ermöglicht damit eine quantitative Fällung derselben auch bei einem Überschusse von Ammoniak.

Bei sehr erheblichem Überschusse des letzteren ist ein längeres Erwärmen und teilweises Vertreiben desselben erforderlich, da sonst ein Teil des Niederschlages nicht gefällt wird, bezw. wieder in Lösung geht.

Die zweite Fähigkeit des Hydroxylamins, eine Anzahl von Metallhydroxyden äußerst leicht zu lösen und in ihrer Lösung zu erhalten, ist besonders ausgeprägt bei den Hydroxyden von Kupfer, Zink, Nickel, Mangan, Magnesium und Cadmium, bedingungsweise auch bei dem Cobalt.

Die Trennungen des Eisens von Mangan und Magnesium, desgl. diejenigen des Aluminiums und Chroms von Magnesium, Mangan, Nickel und Zink durch Hydroxylamin in ammoniaka-

---

[1]) Ber. **26**, 1786 (1893); **31**, 2377 (1898); **33**, 631 (1900) und die voranstehende Abhandlung.

lischer Lösung sind zuerst von dem einen von uns und Rühl ausgeführt worden (s. o. 4. Mitteilung).

Die sich daran anschließenden Trennungen des Aluminiums, Chroms und Eisens von Kupfer usw., des weiteren die Zink-Eisenscheidung bilden den Gegenstand der folgenden Untersuchung. Nicht gelang uns eine genaue Trennung des Eisens von Cobalt, da in den betr. Niederschlägen stets Spuren von Cobalt zurückblieben. Der Grund für das letztere Ergebnis ist in dem von der allgemeinen Regel völlig abweichenden Verhalten der Cobaltoxydulverbindungen zu suchen. Die Trennung von Eisen und Nickel steht noch aus.

Die Niederschläge von Aluminium-, Eisen- und Chromhydroxyd, welche bei Gegenwart von Hydroxylamin mit Ammoniak entstehen, unterschieden sich schon äußerlich von den einfachen, nur durch Ammoniak erhaltenen Fällungen teils durch ihre Farbe, teils durch ihre äußere Struktur.

Im Verlaufe der von uns mittels Hydroxylamins ausgeführten Trennungen mußte ferner noch festgestellt werden, welchen Einfluß verschiedene Säuren auf den Charakter der betr. Niederschläge ausüben, weshalb vor Beginn der eigentlichen quantitativen Trennungen die folgenden Versuche notwendig waren.

Die Niederschläge der Eisensalzlösungen bei Gegenwart von Hydroxylamin und Salzsäure durch Ammoniak sind von fein pulvriger oder z. T. flockiger Beschaffenheit.

Die Einlösungen wurden, wenn Oxydsalze vorlagen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade in der sauren Flüssigkeit durch Zusatz von Hydroxylamin zunächst farblos. Diese vollständige Entfärbung ist nicht bloß der Reduktion der Eisensalze zuzuschreiben, da beispielsweise die angewandten Eisenoxydulverbindungen hierbei weniger farblos werden, als die reinen Oxydsalze, sondern es müssen diesem beobachteten Unterschiede auch noch andere chemische Wirkungen zugrunde liegen, deren Aufklärung noch des besonderen Experimentes bedarf.

Die Fällung des Eisens erfolgt durch Zusatz von Ammoniak zu der kochend heißen Eisensalzlösung unter stürmischer Gasentwicklung, weshalb es nötig ist, ein genügend großes Fällungsgefäß zu benutzen und dasselbe sorgfältig mit einem Uhrglase zu bedecken.

Nur wenn man die Fällung in kochend heißer Flüssigkeit vornimmt, erhält man einen mehr pulverförmigen, charakteristisch hochrot gefärbten Niederschlag. Um ein Aufsteigen des Eisenniederschlages an den Filterwänden zu verhüten, wurden doppelte Filter genommen, und zwar ein kleineres in das größere eingesetzt.

Bei dem Abfiltrieren des Niederschlages achteten wir sorgsam darauf, den Niederschlag nicht über das innere Filter herauszugießen. Das Auswaschen des Niederschlages geschah mit einem schwach ammoniakhaltigen Wasser, nicht mit einer Chlorammonlösung, wie bei Aluminium und Chrom, da gerade hierbei das Eisen durch das Filter läuft.

Bei raschem Veraschen des getrockneten Niederschlages beobachtet man ein durch die ganze Masse vor sich gehende, Erglühen, wobei einzelne Teilchen umherspringen, was sich aber bei vorsichtigem Erhitzen vermeiden läßt.

Es hinterbleibt schließlich ein blätteriges Pulver von homogener kirschroter Farbe.

In der kalten Lösung erfolgt diese Art der Fällung nichts sondern nur eine flockige Ausscheidung des Niederschlages.

Dieselben Erscheinungen werden auch bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure beobachtet.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure verhält sich die Fällung nur insoweit anders, als das Auswaschen des Niederschlages eine längere Zeit in Anspruch nimmt.

Auch Salpetersäure in kleineren Mengen hatte keinen besonderen Einfluß. Es ging selbst in diesem Falle die Fällung glatt vor sich, ohne daß eine störende Oxydation durch die Säure eintrat. Salpetersäure in großen Mengen zersetzte das Hydroxylamin bei längerem Kochen, und die dann mit Ammoniak erhaltene Fällung war nur von flockiger Beschaffenheit, wie bei den gewöhnlichen Fällungen von Eisensalzen mit Ammoniak. Die Trennungen ließen sich also bei Gegenwart von viel Salpetersäure nicht quantitativ ausführen, da jetzt die erforderliche Wirkung von überschüssigem Hydroxylaminsalz auf den in Lösung zu haltenden Komponenten ausfiel.

Es wurde daher, falls viel Salpetersäure vorhanden, erst neutralisiert und dann wenig Salzsäure hinzugefügt, so daß nun die Ammoniakfällung in der schwach salzsauren Lösung geschah.

Während so die anorganischen Säuren, in nicht zu großen Mengen vorliegend, bei den Fällungen sich fast gleich verhielten, zeigten sich bei Anwesenheit der gebräuchlichen organischen Säuren teilweise bedeutende Unterschiede.

Bei Vorhandensein von Ameisensäure ging die Fällung des Eisenhydroxydes normal vor sich und sie besaß die oben beschriebene Farbe, Struktur und Eigenschaften.

Bei Gegenwart von Essigsäure war dieses aber nicht immer der Fall, aber auch hier ließen sich die Trennungen meistens gut durchführen, jedoch nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln.

Liegen besondere Gründe vor, in essigsaurer Lösung zu arbeiten, so fügt man zunächst der Eisenlösung zweckmäßig etwas anorganische Säure hinzu. Durch Kochen mit Hydroxylamin und Ammoniak wird zunächst die gewünschte Eisenhydroxylaminverbindung erzeugt, worauf man nachträglich mit Essigsäure ansäuert.

Andere organische Säuren, wie Oxalsäure, Zitronensäure, Weinsäure usw. hielten die Niederschläge ganz oder teilweise in Lösung.

Von ganz besonders gutem Einflusse erwies sich die Anwendung des Hydroxylamins auf die Fällung der Chromverbindungen. Das Hydroxylamin wurde hierbei in erster Linie benutzt, um die Chromate zu reduzieren. Eine derartige Reduktion bietet vor der bisherigen Methode der Reduktion mit Alkohol in stark salzsaurer Lösung entschiedene Vorteile.[1]) So geht die Reduktion sehr schnell und schon in der Kälte vor sich und man erspart außerdem ein längeres Erhitzen und Eindampfen, wie dieses zur Vertreibung des überschüssigen Alkohols nötig ist; zudem ist die Menge Säure, welche zur Reduktion nötig war, bedeutend geringer und kann endlich auch jede beliebige anorganische Säure genommen werden.

Wie bei der Fällung des Eisens durch Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin ist auch hier die Fällung von einer starken Gasentwicklung begleitet, welche indessen nicht ganz so stürmisch, wie bei der Eisenfällung verläuft.

Die Wirkung der verschiedenen Säuren äußerte sich bei

[1]) Siehe J. Pannasch: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 29 u. 439.

dem Chrom durch Hervorbringen verschieden gefärbter Niederschläge von wechselnder äußerer Form.

Während meistens die Fällungen in chlorwasserstoffhaltiger Lösung vorgenommen wurden, wobei die Fällung nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade sich in großen violettgrauen Flocken zusammenballte, zeigte die Fällung bei Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure ein helleres und bei Anwesenheit von Jodwasserstoffsäue ein mehr bläuliches Aussehen.

Die Jodwasserstoffsäure bewirkte an und für sich schon eine teilweise Reduktion unter Entwicklung von Joddämpfen.

Als ein entschiedener Vorteil fällt noch ins Auge, daß diese Niederschläge niemals die Neigung haben, durch das Filter zu gehen, daß sie ferner auf den Boden des Gefäßes zu liegen kommen und sich sehr gut auswaschen lassen; auch zeigt dieser Chromniederschlag nicht die Eigenschaft, wie die gewöhnlichen Hydroxydniederschläge, Kalisalze einzuschließen und dieselben hartnäckig festzuhalten. Dieses letztere Verhalten beruht darauf, daß der gewöhnliche Ammoniak-Chromniederschlag mit Kali wirkliche lose Verbindungen eingeht, was bei der Fällung mit Hydroxylamin offenbar nicht stattfindet.

Bei übertriebenem stundenlangen Auswaschen des Niederschlages mit Wasser geht derselbe allmählich in die grüne Modifikation über und verliert von da ab seine analytisch so vorteilhaften Eigenschaften.

Die Anwesenheit von Schwefelsäure verlangsamte, freilich nur unwesentlich, das Auswaschen des Niederschlages.

Salpetersäure übte auch hier keinen nennenswerten Einfluß aus, wenn dieselbe in nicht zu starker Konzentration vorhanden war. Die Löslichkeit verschiedener Nitrate machte gerade die Salpetersäure äußerst geeignet für gewisse Trennungen. Die bei Gegenwart von Salpetersäure erhaltenen Niederschläge zeigten dasselbe Aussehen, wie die bei Anwesenheit von Salzsäure gefallenen.

Während bei Anwendung der anorganischen Säuren die Fällungen gut und glatt vor sich gingen, zeigten die organischen Säuren anch hier zum Teil ein anderes Verhalten. Versucht wurden Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Die Ameisensäure äußerte einen guten Einfluß auf den Charakter der Niederschläge, dieselben ballten sich hierbei

nicht mehr zusammen, sondern waren von einer fein pulverigen Struktur, sammelten sich am Boden an, und ließen sich gut abfiltrieren. Die Fällung des Chromniederschlages trat nicht sofort nach Zusatz der erforderlichen Menge Ammoniak ein, sondern erst nach dem Stehenlassen auf dem Wasserbade, dann aber rasch. Durch $^1/_2$stündiges Digerieren auf dem Wasserbade erzielte man ein sehr gutes Absetzen.

Bei Gegenwart von Essigsäure war eine genaue Fällung nicht immer zu erreichen. Nur wenn Ammonacetat sich in nicht zu großer Menge bildete und das Ammoniak nur in der gerade ausreichenden Menge vorhanden war, ging die Fällung nach längerem Digerieren glatt vor sich. War zu viel Ammonacetat oder zu viel Ammoniak vorhanden, so bildete sich eine violette trübe Flüssigkeit, welche nach längerem Digerieren oft einen Teil des Chroms ausschied, oft aber auch gar keinen Niederschlag ergab. Weinsäure und Zitronensäure hinderten die Bildung der Niederschläge vollkommen und ergaben schön gefärbte klare Flüssigkeiten.

Scheinbar weniger in die Augen fallend war der Einfluß des Hydroxylamins auf die Aluminiumfällungen. Die Eigenschaft des Hydroxylamins, das Aluminiumhydroxyd in einem gewissen Überschusse von Ammoniak unlöslich zu machen, bezw. es unter solchen Verhältnissen aus der Lösung vollkommen auszufällen, machen das Hydroxylamin gerade für die Aluminiumfällung äußerst wertvoll. Ebenso, wie bei der Chromfällung, ist auch hier ein unverhältnismäßig großer Zusatz von Ammoniak zu vermeiden.

Die Fähigkeit des Hydroxylamins, den Aluminiumniederschlag unlöslich zu machen, ist selbstverständlich ebenfalls eine relative. Um zu beweisen, daß das Hydroxylamin auch bei einem gewissen Überschusse von Ammoniak in Chrom- und Aluminiumlösungen eine Fällung hervorzurufen und nicht wieder zu lösen befähigt ist, gelangte folgender Versuch zur Durchführung:

Von einer Kalialaunlösung, welche 6,2485 g im Liter enthielt, wurden je 50 ccm genommen, mit je 250 g Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Die eine Lösung wurde nun mit 1,75 g Hydroxylamin versetzt, die andere nicht, worauf wir beide Flüssigkeiten mit je 50 ccm Ammoniak fällten. Bei der hydroxylaminhaltigen entstand sofort ein Niederschlag, bei der davon freien Lösung hingegen nicht, sondern erst nach

langem Erhitzen. Nach 4stündigem Digerieren auf dem Wasserbade wurde abfiltriert. Es ergab sich, daß aus der mit Hydroxylamin versetzten Lösung alles Aluminium ausgefällt war, aus der anderen Lösung hingegen nur etwa $^1/_3$.

Ein ganz analoges Verhalten zeigte Chrom.

Gegen die verschiedenen Säuren verhielt sich Aluminium genau wie Chrom. Alle anorganischen Säuren ergaben gleich gute Resultate. Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist ein längeres Auswaschen erforderlich wegen der schwierigen Auswaschbarkeit der Sulfate aus dem Aluminiumhydroxyd.

Die organischen Säuren zeigten ein ganz ähnliches Verhalten wie solches bei Chrom beschrieben ist.

1. Die Trennung des Aluminiums von Kupfer.

Hierzu werden abgewogene Mengen von reinem Kalialaun und Kupfersulfat in etwa 150 ccm Wasser gelöst, nach Zusatz der nötigen Menge Hydroxylamin[1]) wurde 5 Minuten lang zum Kochen erhitzt und schließlich auf dem Wasserbade durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak das Aluminium gefällt.

Den Niederschlag läßt man so lange auf dem Wasserbade stehen, bis sich derselbe gut abgesetzt hat. Nunmehr wurde die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sorgfältig abfiltriert und der im Fällungsgefäße belassene Niederschlag mit etwa 150 ccm Wasser und 30 ccm neutraler 5%iger Ammonacetatlösung noch eine Viertelstunde lang auf das Wasserbad gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich der Niederschlag wieder klar abgesetzt und wurde nunmehr nach vorherigem, sorgfältigem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit vollständig auf das Filter gebracht.

Man wasche die Fällung recht gut mit siedendem Wasser aus und achte besonders darauf, daß in dem Filtrierpapier keine Reste von Kupfersalz zurückgehalten werden, was man durch endgültiges Nachwaschen mit siedend heißem, ammoniakalischem Wasser am sichersten erreicht. Nach erschöpfen-

[1]) Selbstverständlich sind die zu verwendenden Mengen von Hydroxylamin relativer und nicht absoluter Art. Bei Anwendung von etwa gleichen Mengen Kalialaun und Kupfersulfat verbraucht man wenigstens eine, den angewandten Substanzen gleiche Gewichtsmenge von Hydroxylamin, meistens eine vielfache.

dem Waschen wird der Niederschlag getrocknet und im Platintiegel verascht.

Das Aluminiumoxyd muß eine rein weiße Farbe besitzen. Schon sehr geringe Spuren von Kupferoxyd erzeugen eine deutliche Färbung. Zur Prüfung auf Kupfer dampft man dasselbe mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade ab. Nach dem Wiederauflösen und starkem Verdünnen wird mit Ferrocyankalium geprüft, aber nur ausnahmsweise eine sichtbare Kupferreaktion gefunden. Auch durch Versetzen der in Salzsäure gelösten Tonerde mit Ammoniak darf niemals eine erkennbare Blaufärbung auftreten.

Die bei dem Auswaschen des Kupfers erhaltenen Filtrate wurden nunmehr stark eingeengt und durch Zusatz von wenigen ccm Salzsäure sauer gemacht. Hierbei entfärbte sich die Flüssigkeit, besonders, wenn man sie noch etwas auf dem Wasserbade erwärmte, unter Bildung von Kupferchlorür.

Während in der ersten Zeit die Fällung des Kupfers nunmehr in der Weise vorgenommen wurde, daß man nach Zerstörung des Hydroxylamins mit Bromwasser das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze als Sulfid fällte und darnach entweder als Oxyd (Glühen im O-Strome) oder als Sulfür (Reduktion im H-Strome) wog, zogen wir später die Rhodan-Methode vor, weil eine Reihe von Versuchen ergab, daß sich bei Gegenwart von Hydroxylamin eine Fällung des Kupfers mit Rhodanammon unmittelbar bewerkstelligen läßt. Das Hydroxylamin ist der schwefligen Säure, welche bisher zur Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprosalz für diesen analytischen Zweck üblich war, durch seine Annehmlichkeiten im Gebrauch und durch Zeitersparnis jedenfalls überlegen.[1])

Zur Ausführung dieser Fällung wurde das auf oben besprochene Weise gewonnene Kupferfiltrat zur Verjagung des

---

[1]) Diese Methode ist später auch aufgenommen worden in dem „Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse“ von P. Jannasch, II. Aufl., S. 34, nachdem sie sich schon Jahre zuvor im quantitativen Praktikum bewährt hatte. Veröffentlicht wurde sie zuerst in W. Cohens Inaug.-Dissert., Heidelberg 1902, und im gleichen Jahre durch E. Knövenagel und E. Ebler in ihrer Abhandlung „Über die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse“ aufgeführt [s. Ber. 35, 3065 (1902)].

Ammoniaks entsprechend konzentriert, schwach salzsauer gemacht und nunmehr in der Wärme direkt tropfenweise eine 10%ige Lösung von Ammoniumrhodanat unter lebhaftem Umrühren so lange hinzugefügt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgte. Durch sechsstündiges Stehenlassen unter zeitweiligem Rühren erzielt man eine richtige Klärung der überstehenden Flüssigkeit. Dann ist durch ein doppeltes Filter abzufiltrieren und der Niederschlag gut und vorsichtig auszuwaschen.

Hierzu wird kaltes Wasser genommen und vermieden, dasselbe in heftigem Strahle auf den Niederschlag strömen zu lassen, da sonst geringe Mengen davon durch das Filter gehen, worauf man trocknet, verascht und durch Glühen im Sauerstoffstrom oxydiert.[1])

Diese Art der Fällung wird auch durch Anwendung anderer Säuren nicht beeinflußt, selbst Nitrate hindern dieselbe nicht.

Zur Trennung gelangte eine sehr große Anzahl von Mischungen, einmal mit kleinen Mengen Kupfervitriol gegenüber größeren Quantitäten von Alaun, andererseits im umgekehrten Verhältnisse.

Analyse I: 0,4285 g $CuSO_4.5H_2O$ + 0,4628 g $K.Al(SO_4)_2.12H_2O$ = 0,8913 g angewandte Substanz gaben 0,1354 g CuO = 15,19 % (Theorie = 15,30) und 0,0489 g Al_2O_3 = 5,59 % (Theorie = 5,59).

Analyse II: 0,1427 g $CuSO_4.5H_2O$ + 0,3825 g $K.Al(SO_4)_2.12H_2O$ = 0,5252 g angewandte Substanz: 0,0453 g CuO = 8,62 % (Theorie = 8,65) und 0,0419 g Al_2O_3 = 7,98 % (Theorie = 7,84).

II. Die Trennung des Chroms von Kupfer.

Als die zu dieser Trennung geeignetsten Salze wurden Kaliumbichromat und Kupfersulfat ausgewählt und (ca. je 0,25 g) in 400 ccm Wasser gelöst.

Hierzu fügten wir 3 ccm Salzsäure und 2,5 g Hydroxylamin in der Siedehitze hinzu unter sofortiger Bedeckung des zu nehmenden Jenenser Becherglases. In äußerst kurzer Zeit war die Reduktion beendet und die Lösung hatte eine rein smaragdgrüne Farbe angenommen. Unterläßt man den vorherigen Zusatz einer Säure gänzlich, oder gibt man zu wenig hinzu, so bildet sich ein brauner Niederschlag von Chromoxyduloxyd, welcher sich nur schwer wieder auflöst. Nachdem

[1]) A. a. O. S. 40 u. 43.

die Reduktion vollendet ist, nimmt man durch Zusatz von etwa 15 ccm Ammoniak die Fällung des Chromhydroxydes bei Kochhitze vor. Den Niederschlag läßt man durch halbstündiges Stehenlassen auf dem Wasserbade gut absetzen und filtriert dann die überstehenhe klare Lösung ab. Der Rückstand wird alsdann mit chlorammonhaltigem Wasser aufgeschwemmt, nochmals erwärmt, filtriert und recht gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Es ist bei dem Chromhydroxyde ebenso, wie bei dem Aluminiumhydroxyde wichtig, das Sammeln des Niederschlages durch zeitweisen Zusatz von heißem Dekantierwasser nicht zu rasch zu bewerkstelligen, damit sich derselbe nicht in Form von Krusten, welche sich schlechter auswaschen lassen, an den Filterwänden absetzt. Vor dem Veraschen sind die Niederschläge entsprechend auszutrocknen.

Die Farbe des geglühten Chromoxydes war lebhaft grün. Da letzteres nach dem anhaltenden Glühen in Salzsäure fast unlöslich ist, so konnte man durch letztere leicht etwa daran gebliebene Spuren von Kupfer extrahieren und dann charakterisieren.

Bei sauberer Arbeit erwiesen sich die untersuchten Chromoxyde stets als vollkommen rein, desgleichen ließen sich niemals Chromspuren in den eingetrockneten und ausgeglühten Filtratrückständen mit der Soda-Salpeterschmelze erkennen. Wer an die Ausführung der Methode ohne jede Übung herangeht, tut gut, die Fällung des Chroms zu wiederholen, besonders bei Vorhandensein sehr großer Mengen desselben.

Analyse I: 0,1165 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,3982 g $CuSO_4.5H_2O$ = 0,5147 g angewandte Substanz: 0,0602 g Cr_2O_3 = 11,70 % (Theorie = 11,69) und 0,1267 g CuO = 24,67 % (Theorie 24,62).

Analyse II: 0,3242 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,1722 g $CuSO_4.5H_2O$ = 0,4964 g angewandte Substanz: 0,1678 g Cr_2O_3 = 33,80 % (Theorie = 33,77) und 0,0548 g CuO = 11,04 % (Theorie 11,04).

III. Die Trennung von Kupfer und Eisen.

Die Trennung von Kupfer und Eisen durch Hydroxylamin bot infolge der Neigung des Eisenniederschlages, beim Auswaschen durch das Filter zu laufen, anfänglich einige Schwierigkeiten. Ein Auswaschen mit Ammoniumchlorid- oder Acetat-

lösung war unmöglich, da dadurch dieses Verhalten eher erhöht als vermindert wird.

Bei Einhaltung der nachstehend angegebenen Versuchsbedingungen lieferte die Methode gute Resultate.

Zur Ausführung wurden je 0,25 g Eisenammonalaun oder Eisenoxydulsulfat und Kupfersulfat in 200 ccm Wasser gelöst, so viel Hydroxylamin hinzugesetzt, als der fünffachen Menge des angewandten Eisenoxydes entsprach und die Lösung mit 5 ccm Salzsäure angesäuert. Nun ist die Flüssigkeit so lange auf freier Flamme zu erhitzen, bis dieselbe fast farblos erscheint.

Mit dem Zusatze von Ammoniak muß man nun sehr vorsichtig verfahren, da die Reaktion unter lebhafter Gasentwicklung vor sich geht. Man nehme daher die Fällung in einem hohen Schott-Becherglase vor, welches wenigstens 600 ccm faßt und bedecke dasselbe mit einem Uhrglase. Vorteilhaft ist es, ein durchbohrtes Uhrglas zu nehmen, in dasselbe einen kleinen Trichter mit langem Stiel zu setzen und vermittelst dieser Vorrichtung das Ammoniak langsam einfließen zu lassen. Man bewege vor und während des Zusatzes von Ammoniak das mit einem Tuche umbundene Becherglas nach Möglichkeit, da die Reaktion dann am besten verläuft. Zur Ausfällung genügen 15 ccm konz. Ammoniak. Man spritze darnach sofort das Uhrglas und die Wände des Fällungsgefäßes ab, da sich sonst später die feinen, dort abgesetzten Teile schwerer entfernen lassen. Nunmehr ist so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis sich der Eisenniederschlag recht vollkommen auf dem Boden abgesetzt hat.

Der Niederschlag besitzt eine eigentümlich rote Farbe, etwa wie das gebrannte Eisenoxyd (caput mortuum). Man filtriert die klare, über dem Niederschlage stehende Schicht mit der Vorsicht, möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter zu bringen. Durch Aufgießen von je 150 ccm Wasser und Erhitzen auf dem Wasserbade süßt man das Eisen mehrmals aus und bringt dasselbe nun erst auf das Filter. Man filtriere durch ein sorgfältig eingesetztes doppeltes Filter und wasche nur mit heißem Wasser vorsichtig aus, da sonst Spuren von Eisen durch das Filter gehen. Der Niederschlag wird noch feucht im Platintiegel verascht und heftig geglüht.

Die Anwendung eines Gebläses ist hierzu nicht erforderlich. Der Rückstand stellt eine blätterige hochrote Masse dar.

Das Kupfer im Filtrate wurde ebenfalls wie früher als Rhodanür gefällt.

Analyse I: 0,5652 g $FeSO_4.7H_2O$ + 0,1672 g $CuSO_4.5H_2O$ = 0,7324 g angewandte Substanz: 0,1629 g Fe_2O_3 = 22,24 % (Theorie = 22,19) und 0,0533 g CuO = 7,28 (Theorie = 7,25).

Analyse II: 0,1765 g $FeSO_4.7H_2O$ + 0,4825 g $CuSO_4.5H_2O$ = 0,6590 angewandte Substanz: 0,0504 g Fe_2O_3 = 7,65 % (Theorie = 7,70) und 0,1530 g CuO = 23,22 % (Theorie = 23,31).

IV. Die Trennung von Eisen und Zink.

Zur Ausführung dieser Bestimmung wurden Gemische von Zinksulfat und Eisenammonalaun oder Eisensulfat (je 0,25 g) unter Zusatz von 5 ccm Salzsäure in etwa 400 ccm Wasser gelöst, die dem fünffachen Gewichte des Eisenoxydes entsprechende Menge Hydroxylamin hinzugefügt und bis zur Farblosigkeit gekocht. Es ist nun unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Trennung von Eisen und Kupfer das überschüssige Ammoniak in dünnem Strahle unter Umschütteln der Flüssigkeit hinzuzusetzen und der gebildete Eisenniederschlag auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Ammoniaks absitzen zu lassen, was durchschnittlich 2 Stunden erfordert.

Hierauf wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abfiltriert und das Eisenhydroxyd mehrmals mit heißem Wasser, dem man einige ccm Ammoniak zusetzt, ausgewaschen, dann erst aller Niederschlag auf ein Doppelfilter gebracht und am Ende vorsichtig und nicht länger als nötig ausgewaschen.

Das Eisen ist anhaltend bis zur Gewichtskonstanz auszuglühen.

Auch bei dieser Trennung ist eine nur einmalige Fällung von der Größe der angewandten Substanz, der Geübtheit und Akkuratesse des Praktikanten abhängig, andernfalls die Eisenabscheidung wiederholt werden muß.

Die vereinigten Filtrate, welche das Zink enthielten, wurden eingedampft und zur Zerstörung des vorhandenen Hydroxylamins mit Bromwasser behandelt, weil Hydroxylaminsalze beim Fortglühen die Zinkverbindung teilweise zu metallischem Zink re-

duzieren, wodurch Verluste entstehen können. Nach dem Verjagen der Ammonsalze usw. ist das Zink mit Natriumkarbonat zu fällen und als Oxyd zu wägen.

Analyse I: 0,4144 g $FeSO_4 . 7H_2O$ + 0,5057 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ = 0,9201 g angewandte Substanz: 0,1190 g Fe_2O_3 = 12,93 % (Theorie = 12,95 %) und 0,1424 g ZnO = 15,48 % (Theorie = 15,55).

Analyse II: 0,0827 g $FeSO_4 . 7H_2O$ + 0,4525 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ = 0,5351 g angewandte Substanz: 0,0237 g Fe_2O_3 = 4,43 % (Theorie = 4,44) und 0,1274 g ZnO = 23,81 % (Theorie = 23,93).

---

54. Über die quantitative Trennung des Eisens und Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin;

von

Paul Jannasch und **Johannes Schilling.**

6. Mitteilung.

Bei der Fortsetzung der quantitativen Trennungen des Quecksilbers von anderen Metallen durch Hydroxylamin- bezw. Hydrazinsalze[1]), welche Arbeit demnächst ebenfalls in diesem Journal erscheinen soll, machte der eine von uns die Beobachtung, daß die Hydroxylaminverbindungen die analytisch äußerst wertvolle Eigenschaft besitzen, die Uranfällung durch Ammoniak, ganz ähnlich wie für das Mangan (s. w. o.), unter allen Umständen zu verhindern. Die nähere Untersuchung des Gegenstandes ergab uns sofort die quantitative Verwendbarkeit des ganz charakteristischen Verhaltens. Eine spezielle Beschreibung der für die folgenden Trennungen von uns benutzten Methode kann hier füglich wegfallen, da sich dieselbe eng an die im Voranstehenden genau angegebenen Ausführungsarten und deren Modifikationen anschließt. Es möge hier nur im Besonderen erwähnt sein, daß wir auf 0,5 g angewandte Substanz 3—5 g Hydroxylaminchlorid bezw. Sulfat, Nitrat usw. rechnen

[1]) S. Ber. 31, 2377 (1898).

und die Fällungen des Eisens oder Thoriums in der Kochhitze bei einem mehr oder weniger reichlichen Überschuß von Ammoniak, Absitzen der Niederschläge auf dem Wasserbade usw. bewerkstelligen. Sind in den Filtraten der Eisen- und Thoriumhydroxydniederschläge nur Nitrate vorhanden, so kann das Uran darin durch bloßes Eintrocknen derselben und Glühen bis zur Gewichtskonstanz (Porzellantiegel) direkt isoliert und bestimmt werden.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Chloriden ist letzteres aber nicht zulässig[1]), es dürfen alsdann nur die Hydroxylamin-Ammonsalze bei gelinder Temperatur vertrieben werden, wonach man neuerdings wieder in Wasser und etwas Salzsäure aufnimmt, von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert und schließlich das Uran in der Kochhitze mit Ammoniak fällt. Das überschüssige Hydroxylamin wird übrigens auch, nach Verjagung des Ammoniaks, durch Eindampfen mit freiem Brom völlig zersetzt, so daß nunmehr das Uran wiederum mit Ammoniak fällbar ist.

Desgleichen haben wir für den gedachten Zweck mit gutem Erfolge Abrauchungen des Eindampfrückstandes mit roter rauchender Salpetersäure angewandt.

Das Uran wurde stets als U_3O_8 und nach dem Glühen desselben im Wasserstoffstrome als UO_2 gewogen. Man beachte Gewichtskonstanz des ersteren beim endgültigen Glühen über der Gebläseflamme (Porzellantiegel).

Was die Bestimmung des Eisens und des Thoriums anbelangt, so ist vor allem zu beachten, daß deren erste Fällung mit NH_3 leicht Spuren von Uran einschließt und deshalb die Fällung wiederholt werden muß[2]), das zweitemal jedoch bei Gegenwart einer entsprechend geringeren Menge von Hydrazinsalz. Man löst hierzu den Niederschlag[3]) entweder direkt auf

[1]) Kleinere Mengen davon lassen sich durch mehrmaliges Abdampfen der Trockenrückstände mit reiner konzentrierter HNO_3 in die Nitrate verwandeln.

[2]) Versuchte Auswaschungen mit mehrprozentigen Hydroxylaminsalzlösungen schlugen insofern fehl, als dabei Spuren des Niederschlages mechanisch mit durch die Filter gingen.

[3]) Selbstverständlich ist dann weder ein vollständiges Auswaschen desselben, noch das quantitative Säubern des betreffenden Becherglases notwendig, wenn man letzteres wieder als Lösungsgefäß benutzt.

dem Filter in kochender verdünnter Salzsäure (kleine Spritzflasche mit Einschliff), oder man breitet das Filter geschickt auf einer großen Uhrglasschale aus, spritzt die Hauptmasse verlustlos in ein geräumiges Becherglas, übergießt das Filter mit der in einem Reagensrohr aufgekochten Säure (5—6 ccm 1:1), vollzieht die Lösung durch Hin- und Herneigen der Schale, wiederholt diese Operation, extrahiert alsdann mit heißem Wasser in gleicher Art und macht zum Schluß erst Gebrauch von der Spritzflasche.

Bei Prüfungen der gewogenen Metalloxyde auf etwaige eingeschlossene Kieselsäure berücksichtige man nicht bloß den in Salzsäure unlöslichen Anteil, sondern trockne auch die Chloridlösung selbst zur Trockne usw., da die Kieselsäure öfters beim Glühen mit Oxyden in Salzsäure lösliche Silikate bildet.

1. Die Fällung des Thoriums bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat.

Zur Verwendung gelangte durch Umkristallisieren gereinigtes käufliches Thoriumnitrat, dessen genauer Prozentgehalt an Thorerde durch eine Anzahl besonderer Analysen im Mittel auf 47,50 % festgestellt war.

Die gewogene Substanz (0,3—0,5 g) wurde in heißem Wasser gelöst, ungefähr mit der fünffachen Menge Hydroxylaminsalz versetzt und zu der farblosen kochenden Flüssigkeit konz. Ammoniak (5—10 ccm) gegeben. Es fällt sofort unter lebhafter Stickstoffgasentwicklung ein weißer voluminöser Niederschlag hydratischer Thorerde heraus, den man einige Minuten lang kocht und alsdann auf dem Wasserbade heiß erhält, wobei er sich rasch klärt. Er wird nach dem Sammeln mit siedendem Wasser ausgewaschen, vorgetrocknet und endlich im Platintiegel zu weißem Thoriumdioxyd verglüht. — Diese Fällung verläuft völlig quantitativ, denn es gelang uns nicht, in den Filtraten nach dem Eintrocknen derselben und der Verjagung der Ammonsalze usw. Tonerdespuren aufzufinden.

Analysen.

	I.	II.
Angewandtes Thoriumnitrat . . .	= 0,4483 g	0,4177 g
Gefundenes Thoriumoxyd	= 0,2128 g	0,1987 g
Prozente	= 47,49 %	47,56 %
Wirklicher Gehalt an Thoriumoxyd	= 47,50 %	47,50 %.

2. Das Verhalten und die Bestimmung des Urans.

Hierzu nahmen wir reines Urannitrat. Um zu sehen, unter welchen Bedingungen das Uran bei Gegenwart von Hydroxylamin gelöst bleibt, wurde demselben die vier- bis fünffache Menge seines Gewichtes an Hydroxylamin zugesetzt und hierauf ca. 30 ccm konz. Ammoniak. Die Lösung erschien vollständig klar und es zeigte sich keine Spur von Niederschlag, auch nicht bei anhaltendem Kochen. Um nunmehr den Prozentgehalt festzustellen, dampften wir die klare Lösung ein, zum Schluß in einem geräumigen Porzellantiegel, trockneten jetzt völlig, durchtränkten mehrere Male mit rauchender Salpetersäure usw., verjagten die flüchtigen Salze und glühten am Ende vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz, worauf noch die Reduktion im Wasserstoffstrom und Wägung als Urandioxyd erfolgte.

Analysen.

	I.	II.
Angewandtes Urannitrat	= 0,3656 g	0,4160 g
Gefundenes Uranoxyduloxyd U_3O_8	= 0,2047 g	0,2329 g
Gefundenes Uranoxydul UO_2 . .	= 0,1887 g	0,2148 g
Prozente	= 51,60 %	51,63 %
Theorie	= 51,66 %	51,66 %.

3. Die Trennung des Thoriums von Uran.

Sie geschah nach den eingangs entwickelten Grundlagen. Das Thorium wurde einer zweimaligen Fällung unterzogen.

Analysen.

	I.	II.
Angewandtes Thoriumnitrat . . .	= 0,2391 g	0,2158 g
Gefundenes Thoriumoxyd	= 0,1137 g	0,1025 g
Prozente Thoriumoxyd	= 47,52 %	47,49 %
Wirklicher Gehalt an Thoriumoxyd	= 47,50 %	47,50 %.

		I.	II.
Angewandtes Urannitrat	=	0,3847 g	0,3962 g
Gefundenes Uranoxyduloxyd . .	=	0,2153 g	0,2218 g
Gefundenes Uranoxydul	=	0,1984 g	0,2045 g
Prozente Uranoxydul	=	51,57 %	51,61 %
Theoretischer Gehalt	=	51,66 %	51,66 %.

4. Die Trennung des Eisens von Uran.

Die Ausführung dieser Bestimmung ist genau die gleiche wie in 3.

Analysen.

		I.	II.
Angewandter Eisenalaun	=	0,3565 g	0,4066 g
Gefundenes Eisenoxyd	=	0,0593 g	0,0675 g
Prozente	=	16,63 %	16,60 %
Theorie	=	16,58 %	16,58 %.

		I.	II.
Angewandtes Urannitrat	=	0,3970 g	0,3674 g
Gefundenes Uranoxyduloxyd . .	=	0,2212 g	0,2057 g
Gefundenes Uranoxydul	=	0,2047 g	0,1896 g
Prozente	=	51,56 %	51,60 %
Theorie	=	51,66 %	51,66 %.

5. Über die Fällbarkeit von Thornitratlösungen vermittelst organischer Säuren und deren Salze.

In den nachstehenden Zeilen sind einige Versuche mitgeteilt über die Fällbarkeit des Thoriums durch organische Säuren und deren Salze. Hierbei wurde besonderes Gewicht darauf gelegt zu erfahren, unter welchen Bedingungen und bis zu welchem Grade diese Verbindungen auf Thorsalze fällend wirken. Es war deshalb genau quantitativ festzustellen, wie viel Thorerde durch das betreffende Reagens wirklich herausfällt. Haber[1]) hat bei seinen Versuchen zur Darstellung von Thoriumsalzen mit organischen Säuren einige dieser Reaktionen ebenfalls verfolgt, ohne aber auf deren quantitativen Verlauf näher einzugehen.

a) Das Verhalten von Natriumacetat.

Thorium gibt mit Essigsäure keine Fällung, hingegen mit Natriumacetat in der Kälte langsam, in der Hitze rasch einen

[1]) Mon. f. Chem. 18, 690.

körnig kristallinischen Niederschlag, der leicht am Glase anhaftet und im Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Nach Haber[1]) soll die Lösung klar bleiben und erst beim Kochen der Niederschlag sich absetzen. Der Niederschlag besteht, wie aus den Untersuchungen von Berzelius[2]), Chydenius[3]), Clève[4]) und Urbain[5]) hervorgeht, wahrscheinlich aus Thoriumacetat $Th(C_2H_3O_2)_4$. Haber[1]) glaubt, daß der Niederschlag durch das Kochen in basisches Salz $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ übergeht. Beim Glühen im Platintiegel liefert er rein weißes Thoriumoxyd, dessen Prozentsatz zum angewandten Thornitrat die beiden folgenden Analysen besagen:

	I.	II.
Angewandtes Thoriumnitrat . . .	= 0,6159 g	0,5638 g
Gefundenes Thoriumoxyd . . .	= 0,1737 g	0,1568 g
Prozente	= 28,20 %	27,81 %
Theorie	= 47,50 %	—.

b) Die Fällung mit Weinsäure.

Beim Zusatz von Weinsäure zu Thornitratlösung fällt ein voluminöser colloidartiger weißer Niederschlag, der in einem großen Überschusse von Weinsäure löslich ist. Hieraus erklären sich wohl die verschiedenen Angaben über Darstellung von weinsaurem Thorium durch Einwirkung von Weinsäure auf Thorsalzlösungen. Chydenius[6]) und Haber[7]) nämlich sprechen von sofort entstehenden, gelatinösen resp. flockigen Niederschlägen, während Clève[8]) sein Thoriumtartrat erst beim Verdunsten einer mit Weinsäure versetzten Thoriumchloridlösung erhielt, und Kauffmann[9]) berichtet, daß bei tropfenweißem Zusatz von Thorsalz zu Weinsäure der zuerst gebildete Niederschlag wieder gelöst wird. Es beruht die

---

[1]) Mon. f. Chem. 18, 690.
[2]) Pogg. Ann. 16, 385.
[3]) Pogg. Ann. 119, 43.
[4]) Bull. soc. chim. [2] 21.
[5]) Bull. soc. chim. [3] 15, 347; Centralbl. 1896, II, 887.
[6]) Pogg. Ann. 119, 45.
[7]) Mon. f. Chem. 18, 690.
[8]) Bull. soc. chim. [2] 21, 116.
[9]) Inaug.-Diss., Rostock 1899.

Löslichkeit wohl sicher auf der Bildung einer komplexen Thoriumweinsäureverbindung.

Das weinsaure Thorium geht beim Glühen in weißes Thoriumoxyd über. Die Fällung ist nicht quantitativ, sie wird jedoch durch mehrtägiges Stehen, sowie mehrstündiges Kochen stark vermehrt.

Um die prozent. Verhältnisse genau zu ermitteln, wurde zunächst ein sofort nach der Fällung filtrierter Thoriumniederschlag analysiert, sodann einer, welcher mehrere Stunden stark kochte und schließlich ein solcher, welcher zwei Tage lang gestanden hatte. Es zeigte sich, daß in den beiden letzten Fällen der Niederschlag bedeutend, und zwar bis zu 86 % an Thorerdegehalt zunahm.

Es wurde auch der Versuch angestellt, ob die Gegenwart von Natriumacetat zur Abstumpfung der frei werdenden Salpetersäure die Fällung nicht vermehre. Es war dies jedoch nicht der Fall. Natriumacetat verhinderte auch nicht die Fällung und deren Lösung im Überschuß des Fällungsmittels.

Die rein weißen Niederschläge waren ziemlich colloidartiger Natur und hatten die Neigung, leicht durchs Filter zu gehen, was große Vorsicht beim Filtrieren erforderte. Das Filtrat gab mit Ammoniak oder mit Oxalsäure keine Fällung mehr, was auf die Bildung komplexer Thorium-Weinsäureionen hindeutet.

Die mit verschiedenen Niederschlägen angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Die Thornitratlösung wurde mit 5 ccm Weinsäure versetzt und der erhaltene Niederschlag sofort abfiltriert.

Es ergaben 0,6006 g angewandtes Thoriumnitrat 0,1928 g Thoriumoxyd = 32,10 % des Nitrats = 67,57 % der vorhandenen Thorerde.

2. Der heiß gefällte Niederschlag wurde mehrere Stunden lang stark gekocht.

Es ergaben 0,5013 g angewandtes Thoriumnitrat 0,2046 g Thoriumoxyd = 40,81 % des Nitrats = 85,91 % der vorhanden Thorerde.

3. Der heiß gefällte Niederschlag wurde ca. eine halbe Stunde lang gekocht und zwei Tage lang stehen gelassen.

Es ergaben 0,5986 g angewandtes Thoriumnitrat 0,2366 g Thoriumoxyd = 39,52 % des Nitrats oder 83,2 % der vorhandenen Thorerde.

c) Fällung mit weinsaurem Ammon.

Auch weinsaures Ammonium fällt aus Thoriumnitratlösung einen dicken weißen Niederschlag, der aber nur 33,09 % der vorhandenen Thorerde enthält.

Eine mit dem Niederschlage angestellte Analyse ergab:

0,6348 g angewandtes Thoriumnitrat ergaben 0,0998 g Thoriumoxyd = 15,72 % des Nitrats oder 33,09 % der vorhandenen Thorerde.

d) Fällung durch bernsteinsaures Ammon.

Bernsteinsäure fällt aus Thornitratlösung keinen Niederschlag. Dagegen geben die Salze dieser Säure in saurer Lösung sehr voluminöse, weiße Niederschläge. Dieselben sind, wie die nachfolgenden Analysen zeigen, quantitativ.

Sie lösen sich nicht im Überschuß des Fällungsmittels und lassen sich im Gegensatz zu den vorbeschriebenen Niederschlägen leicht filtrieren, ohne durchs Filter zu laufen.

Die Fällung mit bernsteinsaurem Ammon geschah in folgender Weise: 5 g Bernsteinsäure wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniak genau neutralisiert. Von dieser Flüssigkeit tröpfelten wir 20 ccm heiß in eine schwach kochende Lösung von Thornitrat. Es bildete sich sofort ein voluminöser weißer Niederschlag, welcher sich heiß gut filtrieren ließ und nach dem Auswaschen und Trocknen im Platintiegel zu Thoriumoxyd verglühte.

Analysen.

	I.	II.
Angewandtes Thoriumnitrat . . .	= 0,6352 g	0,9044 g
Gefundenes Thoriumoxyd . . .	= 0,3017 g	0,4281 g
Prozente	= 47,49 %	47,32 %
Theorie	= 47,50 %	. . . . .

e) Fällung mit bernsteinsaurem Natrium.

In der gleichen Weise wie mit bernsteinsaurem Ammon wurde mit einer heißen Lösung von bernsteinsaurem Natrium ein dem vorigen gleich aussehender Niederschlag erzielt. Derselbe erwies sich als fast quantitativ und als völlig frei von Alkali.

Analysen.

		I.	II.
Angewandtes Thoriumnitrat . . .	=	0,6970 g	0,8247 g
Gefundenes Thoriumoxyd . . .	=	0,3296 g	0,3878 g
Prozente	=	47,27 %	47,02 %
Theorie	=	47,50 %	. . . . .

f) Fällung mit bernsteinsaurem Kalium.

Eine ganz gleiche Fällung wie bernsteinsaures Natrium ergab das Kaliumsalz.

Analysen.

		I.	II.
Angewandtes Thoriumnitrat . . .	=	0,4762 g	0,8067 g
Gefunden	=	0,2269 g	0,3798 g
Prozente	=	47,48 %	47,08 %
Theorie	=	47,50 %	. . . . .

Ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden;

von

Paul Jannasch.

Unter den voranstehenden Trennungen sind in erster Linie diejenigen hervorzuheben, welche gegen früher besondere praktische Vorteile gewähren, wie diejenigen von Mangan und Eisen, Chrom und Mangan, Eisen und Magnesium, Aluminium und Zink usw., während einige andere, wie Eisen und Kupfer, Chrom und Kupfer usw. aus reinem wissenschaftlichem Interesse und aus Vollständigkeitsprincip Aufnahme fanden. Wer beispielsweise alle die Ungenauigkeiten eines Acetat-[1]) oder Ammoncarbonatverfahrens[2]) kennen gelernt hat, wird sicherlich die präzis arbeitenden Hydroxylaminmethoden für Eisen und Mangan, Eisen und Uran u. dgl. als einen Fortschritt begrüßen. Wie wenig exakt ausprobiert viele gewohnheitsmäßig zur Anwendung kommende Methoden in Wahrheit sind, zeigte mir eine vor Jahresfrist mit Herrn Dr. G. Devin[3]) zusammen angestellte Suche nach der besten Trennungsart von Aluminium und Zink, wobei uns das Acetatverfahren vollkommen im Stich ließ, während sich nur die Succinatmethode als zuverlässig bewährte. Aber auch da, wo wir wirklich tadellose Trennungen, wie diejenige des Chroms von Aluminium, Eisen, Mangan usw. durch Wasserstoffsuperoxyd besitzen (s. w. o. S. 11), wird unter Umständen eine vorhandene Auswahl in der Methode vollkommen sein.

Sehr wichtig ist ferner die Eigenschaft des Hydroxylamins, das Magnesium bei der Ammoniakfällung besser in Lösung zu halten. Es bereitet bekanntlich das Mitreißen von Magnesia bei der Aluminium-Eisen-Fällung in der Silikatana-

---

[1]) Siehe meinen „Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse", 2. Aufl., S. 72.

[2]) Daselbst S. 429.

[3]) Inaug.-Dissert. von G. Devin, Heidelberg 1898, S. 29.

lyse häufig recht erhebliche Schwierigkeiten. Im höchsten Grade ausgeprägt fand ich diese lästige Eigenschaft bei den Analysen von Basalten, worauf einer meiner Schüler[1]) schon vor geraumer Zeit aufmerksam gemacht hat. Diesem merkwürdigen Verhalten können allein die bis zu 10% und mehr betragenden Fehlbeträge der älteren Analysen zugeschrieben werden, aber nicht den relativ geringfügigen, gleichzeitig in dem Gestein vorhandenen Mengen an Phosphorsäure, zumal ja die Ammoniakniederschläge eine ausgiebige Behandlung mit kochendem Wasser, in welchem das mitgefällte Magnesiumammonphosphat leicht löslich ist, erfahren. Durch entsprechende Zusätze von Hydroxylaminsalzen stehen somit der Silikatanalyse zweckmäßige Verbesserungen in Aussicht, die mich zurzeit beschäftigen. Auch bleibt hierbei alles etwa vorhandene Mangan endgültig bei der Magnesia, und halte ich letztere Form seiner Abscheidung für rationeller als dessen Fällung zusammen mit dem Eisen durch Wasserstoffsuperoxyd usw., was neuerdings M. Dittrich empfahl.[2])

Es erübrigt noch einige Worte über die bei der Hydroxylaminmethode meist nur einmal erforderliche Ammoniakfällung zu sagen. Selbstverständlich hat man aber auch hier das im allgemeinen Geltende nicht ganz außer acht zu lassen, da die Größe der Substanzmenge, mangelnde Übung und weiteres von störendem Einfluß sein können. So viel steht schon jetzt fest, daß das Hydroxylaminverfahren sicher und leicht arbeitet, wo die bloßen Ammoniakfällungen und andre bekannte Trennungen schwerfällig zum Ziele führen, man denke nur an eine 3—4malige Ammoniakfällung zur exakten Trennung der Tonerde und des Eisens von den Alkalien[3]), an die mehrmaligen Wiederholungen des Calciumoxalatniederschlages bei der Trennung reichlicherer Quantitäten von Kalk und Magnesia[4]),

---

[1]) E. Möller: Petrograph. Untersuchung einiger Gesteine der Rhön. Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 1888, Bd. I, S. 83 u. 84.

[2]) Ber. 35, 4072 (1903).

[3]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse a. a. O., S. 310, 314 u. 327; ferner N. Jahrb. f. Mineralogie usw. 1888, Bd. I, S. 196.

[4]) A. a. O. S. 320.

an die Hartnäckigkeit, mit welcher das Kali dem Calciumoxalat[1]) anhaftet usw.

Die geringe Mühewaltung, die zudem das Wiederlösen der Niederschläge behufs ihrer erneuten Fällung mit sich bringt, dürfte wohl niemals ein Hindernis für die Anwendung der Hydroxylaminmethode bilden. Außerdem achte ich fortgesetzt auf Verbesserungen der Filtriereigenschaften der in Rede stehenden Niederschläge. Mit Ausnahme der Eisenfällung, von welcher mitunter Spuren durch das Filter gehen können, sind sämtliche Hydroxylaminfällungen den gewöhnlichen Ammoniakfällungen in ihren Filtriereigenschaften überlegen, indem sie sich rasch vollständiger, mitunter sogar erstaunlich schnell auswaschen lassen und am Schluß des Aussüßens nicht schleimiger d. h. undurchlässiger werden. Auch die Gemische von Al-Fe-Hydroxyden (Ammoniak-Hydroxylaminfällung) bei der Silikatanalyse filtrieren meist merkwürdig rasch bis zum Schluß der Auswaschung ab.

Eine offenbar wertvolle und deshalb weiter zu verfolgende Eigenschaft der Eisenhydroxylaminfällung hatte ich vor einiger Zeit zu beobachten Gelegenheit. Nimmt man nämlich dieselbe nach dem Zusatz eines Hydroxylaminsalzes mit Ammoniak zunächst nur in der Kälte vor und erhitzt alsdann erst diesen Niederschlag mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad, so filtriert das derart ausgeschiedene Eisen ausnehmend schnell, ein Verhalten, welches der Praktikant nicht genugsam schätzen wird. Ob unter solchen Versuchsverhältnissen auch die Trennungen in gleicher Weise so glatt und sicher wie in der kochenden Flüssigkeit ausfallen, können natürlich erst die noch vorzunehmenden Versuche entscheiden.

An Stelle der Hydroxylaminsalze bezw. der freien Base habe ich auch bereits eine Reihe vergleichender Versuche mit Hydrazin oder dessen Salzen ausführen lassen. Es zeigte sich aber hierbei des öfteren ein recht verschiedenes Verhalten gegenüber dem Hydroxylamin. Hierüber werde ich später nähere Angaben machen.

---

[1]) A. a. O. S. 318. — Hat man Tonerde-Kalk-Granaten mit Soda oder noch unrationeller mit einem Gemisch von Kalium-Natrium-Carbonat aufgeschlossen, so muß das später im Gange der Trennung gewonnene Calciumoxalat mindestens 3—4 mal von neuem gelöst und gefällt werden, um es alkalifrei zu bekommen.

Über die Vertreibung der Ammonsalze nach Fällungen bei Gegenwart von Ammonsalzen;

von

Paul Jannasch.

(Vorläufige Mitteilung.)

In der voranstehenden Abhandlung ist an verschiedenen Stellen auf die leichte und sichere Zerstörung bezw. Entfernung der überschüssigen Hydroxylamin- und Hydrazinsalze durch eine zweckentsprechende Behandlung desselben mit starker Salpetersäure oder mit freiem Brom hingewiesen worden. Ein Gleiches läßt sich nun auch, wie mich vielfache Erfahrungen lehrten, für die Ammonsalze behaupten. Dampft man nämlich Salmiak zusammen mit konz., salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure ab, so lassen sich in kürzester Zeit große Mengen dieses Salzes quantitativ verflüchtigen. Wir wenden diese ungemein vorteilhafte Art der Entfernung von Ammonsalzrückständen bereits im Laboratorium mit größtem Nutzen an. So haben sich beispielsweise dadurch die schönen und genauen Wasserstoffsuperoxydtrennungen[1]) sehr vereinfacht, wie die im Vorausgehenden beschriebenen Hydroxylaminmethoden. Nähere Angaben über die richtige Ausführung meines Verfahrens für einzelne typische Fälle werde ich demnächst in dieser Zeitschrift machen.

[1]) Siehe a. a. O., II. Aufl., S. 52, 62 u. 486.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIII. Über colloïdale Salze I (Silbersalze);

von

A. Lottermoser.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt[1]), daß man die flüssigen Hydrosole von Jod- und Bromsilber nicht nur durch Einwirkung der entsprechenden Halogene in alkoholischer resp. wäßriger Lösung auf das Hydrosol des Silbers gewinnen, sondern auch durch Umsetzung von Silbernitrat mit Jodkalium resp. Bromkalium darstellen kann, vorausgesetzt, daß man mit verdünnten, höchstens 2%igen, am besten 1%igen Lösungen arbeitet und in dieser Konzentration stets das Halogenion vorwalten läßt, also immer die Silbernitratlösung in die Alkalisalzlösung eingießt. Inzwischen habe ich nun diese Reaktionen weiter verfolgt und einer quantitativen Prüfung unterworfen und habe hierbei gefunden, daß sich sämtliche amorphe Silbersalze nicht nur auf diesem Wege als flüssige Hydrosole gewinnen lassen, wenn man nur eine gewisse für die verschiedenen Hydrosole im allgemeinen auch verschiedene Konzentrationsgrenze nicht überschreitet, sondern daß man eine ganze Anzahl der Silbersalzhydrosole auch umgekehrt durch Vorwaltenlassen des Silberions darstellen kann, eine Reaktion, für die sich ebenfalls die Konzentrationsgrenze, die im allgemeinen tiefer liegt, als bei der ersten Darstellungsmethode, angeben läßt.

Es ist hiernach nur dann die Bildung des Hydrosols gesichert, solange unterhalb der für jede Reaktion bestimmten Konzentrationsgrenze im ersten Falle das das Hydrosol bildende Anion, im zweiten Falle das Silberion im Überschusse vorhanden ist, und es tritt im allgemeinen Gelbildung ein, wenn der Reaktionsendpunkt überschritten wird (Endfällung). Bei der zuerst be-

[1]) Diss. Journ. [2] 68, 341.

schriebenen Reaktion sind zunächst nur Alkali- als Kationen und die hydrosolbildenden Anionen in Lösung; in dem Maße, als Silbernitratlösung zufließt, verschwinden diese Anionen, indem sie sich mit den hinzukommenden Silberionen zu dem undissoziierten Hydrosole vereinigen und an ihre Stelle treten Nitrationen; Silberionen treten also im Verlaufe der Reaktionen nicht auf. Sobald aber der Reaktionspunkt überschritten wird, sind auch freie Silberionen in der Lösung vorhanden. Bei der umgekehrten Reaktion sind zunächst nur Silber- und Nitrationen in Lösung, die hinzukommenden hydrosolbildenden Anionen treten mit den Silberionen zu undissoziierten Molekülen zusammen, und die Silberionen werden durch Alkaliionen ersetzt. Die hydrosolbildenden Anionen treten hier erst dann auf, wenn der Reaktionsendpunkt überschritten ist. Die oben erwähnte Endfällung kommt also im ersten Falle durch die Silberionen, im zweiten durch die hydrosolbildenden Anionen zustande. Die Alkali- und Nitrationen haben auf diese Endfällung keinen Einfluß, nur die Konzentrationsgrenze der Hydrosolbildung hängt zum Teil von ihnen mit ab, jedoch ist die Wertigkeit des hydrosolbildenden Anions von entscheidender Bedeutung für die Reaktion. Abnehmende Konzentration begünstigt die Hydrosolbildung und läßt im allgemeinen die Endfällung unsicherer werden, endlich ganz verschwinden.

In den folgenden Tabellen sind die Reaktionen zusammengestellt und die dabei auftretenden Erscheinungen beschrieben. Zum Verständnisse derselben sei hinzugefügt, daß in Reihe A die Reaktionen für den ersten Fall aufgeführt sind, bei dem zunächst das colloïdbildende Anion sich im Überschusse befindet; B enthält den umgekehrten Fall. Die Konzentration der Lösungen ist in a) für beide Ionen $^1/_{10}$ normal, in b) für die Anionlösung $^1/_{20}$-, die $Ag^{\cdot}$-Lösung $^1/_{10}$ normal, c) für die Anionlösung $^1/_{10}$-, die $Ag^{\cdot}$-Lösung $^1/_{20}$ normal, d) für beide Lösungen $^1/_{20}$ normal, e) $^1/_{40}$ normal, f) $^1/_{50}$ normal, g) $^1/_{100}$ normal, h) $^1/_{200}$ normal.

In der Regel sind die Versuche mit 2, 4 und 10 ccm, oft auch 5 ccm der Lösungen angestellt worden; wo dieselben gleiche Ergebnisse hatten, ist der Menge der verwendeten Lösung keine Erwähnung getan, im entgegengesetzten Falle werden die Erscheinungen für jedes zur Untersuchung gekommene Volumen gesondert beschrieben. Es soll immer nur

für die höchste Konzentration angegeben werden, daß Hydrosolbildung eintritt, für niedere Konzentrationen wird die Hydrosolbildung, wenn nichts anderes angegeben ist, als selbstverständlich vorausgesetzt.

1. $Cl' + Ag^{\cdot}$. (NH_4Cl oder $NaCl$ oder $HCl + AgNO_3$).

	A	B
a	Durch wenig $Ag^{\cdot}$ entsteht zunächst das Hydrosol, bald bildet sich feine Trübung. Fällung tritt schon vor dem Ende der Reaktion ein.	Schon nach geringem Cl'-Zusatze tritt Fällung ein.
b	Sehr vollkommene Hydrosolbildung. Gegen Ende der Reaktion feine Trübung, eigentliche Fällung noch etwas zu zeitig.	Wie a.
c	Wie b, die feine Trübung tritt bei Anwendung von 10 ccm Cl'-Lösung nach Zusatz von 9 ccm $Ag^{\cdot}$-Lösung ein.	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Keine feine Trübung. Endfällung äußerst scharf und vollständig.
d	Bei 2 ccm keine oder nicht scharf zu erkennende Endfällung. Bei 10 ccm nach vorzeitigem Eintritt einer feinen Trübung (wie bei c) Endfällung leidlich scharf, aber unvollständig.	Wie c.
e	Endfällung beim Umschütteln scharf aber unvollständig.	Endfällung beim Schütteln scharf, oft tritt dieselbe zögernd ein.
f	Endfällung in der Nähe des Reaktionsendes aber unscharf.	Keine scharf zu erkennende Endfällung. Nach langer Zeit Gelbildung. Bei HCl scharfe Endfällung.

2. $Br' + Ag^{\cdot}$ (KBr bezw. HBr + $AgNO_3$).

	A	B
a	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung scharf, aber nicht ganz vollständig.	Schon die ersten Tropfen Br'-Lösung erzeugen Fällung, überschüssiges Br' gibt partielle Hydrosolbildung.
b	Beginn der Fällung scharf. Sie ist aber unvollständig und wird auch durch Überschuß an $Ag^{\cdot}$ nicht vollständig. Bei HBr ist die Endfällung nur ganz gering.	Zuerst sofort Fällung, gegen Ende der Reaktion Hydrosolbildung partiell, ebenso durch überschüssiges Br', kein charakteristisches Ende der Reaktion.
c	Endfällung sehr wenig verzögert. Bei HBr Endfällung sehr gering.	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Bei raschem Überschreiten des Reaktionsendes bleibt die Fällung aus, sonst ist die Endfällung unsicher und unvollkommen.
d	Endfällung äußerst scharf und fast vollständig. Bei HBr nur sehr gering.	Bei 2 ccm Endfällung oft nicht zu erkennen, bei 10 ccm scharf und fast vollständig. Bei HBr sehr gering.
e	Endfällung nicht oder kaum zu bemerken.	Endfällung entweder gar nicht oder nur in ganz geringem Maße und höchst unsicher.
f	Bei 10 ccm Endfällung scharf, aber unvollständig, oft sehr gering.	Wie e, meist gar keine Endfällung.
g	Keine Endfällung, auch durch Überschuß an $Ag^{\cdot}$ nicht.	Keine Endfällung, auch durch Überschuß von Br' nicht.

3. $J' + Ag^{\cdot}$ (KJ bezw. HJ + $AgNO_3$).

	A	B
a	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Fällung tritt schon etwas vor dem Reaktionsende ein, ist aber mit demselben gerade vollständig.	Fast sofort Fällung, nur ganz partielle Hydrosolbildung.

3. $J' + Ag^{\cdot}$ (KJ bezw. $HJ + AgNO_3$).

	A	B
b	Endfällung ganz scharf, bei 2 ccm nicht ganz vollständig, bei 10 ccm vollständig.	Wie a.
c	Endfällung bei 2 ccm scharf, aber unvollständig. Durch Überschuß an $Ag^{\cdot}$ erst vollständig, bei 18 ccm partielle Fällung etwas zu zeitig.	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung tritt bei raschem Überschreiten des Reaktionsendes gar nicht ein, bei vorsichtigem Titrieren Endfällung etwas zu zeitig.
d	Bei 2 ccm Endfällung scharf, bei 10 ccm etwas zu zeitig, nachdem schon vorher partielle Fällung eingetreten ist.	Bei 2 ccm meist gar keine Endfällung, bei 10 ccm ebenso, wenn das Reaktionsende rasch überschritten wird; sonst Fällung nur sehr unvollkommen. Bei HJ scharf u. vollständig.
e	Endfällung scharf, bei 2 ccm unvollständig, bei 10 ccm vollständig.	Endfällung tritt überhaupt nicht ein, nach sehr langem Stehen nur sehr geringe Fällung. Bei HJ scharf, aber unvollständig.
f	Endfällung scharf, bei 2 ccm sehr unvollständig, bei 10 ccm ziemlich vollständig.	Keine Endfällung, auch bei langem Stehen nicht. Bei HJ scharf, aber unvollständig.
g	Endfällung äußerst scharf. Bei HJ stark verzögert und gering.	Endfällung äußerst scharf. Bei HJ stark verzögert und gering.
h	Keine Endfällung.	Keine Endfällung. B etwas mehr opalisierend als A.

3 *a*. $KJ + Ag(NH_3)_4NO_3$ mit überschüssigem Ammoniak.

	A	B
a	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung gut.	Sofort Fällung.
c	Wie a.	Wie a.
d	Wie a.	Wie a.
f	Endfällung verzögert.	Kurze Zeit Hydrosolbildung, aber sehr bald Fällung.
g	Endfällung bei 3 ccm um 1 ccm verzögert.	Fällung tritt bei 4 ccm schon nach ungefähr 1 ccm ein.

4. $KSCN + AgNO_3$.

	A	B
a	Sofort Fällung.	Sofort Fällung.
b	Gute Hydrosolbildung, nur ganz wenig Flocken. Endfällung scharf.	Gute Hydrosolbildung. Endfällung scharf.
c	Ziemlich vollkommene Hydrosolbildung, sonst wie b.	Wie b.
d	Vollkommene Hydrosolbildung, nur ganz unwesentliche Ausscheidung an der Oberfläche. Endfällung scharf	Vollkommene Hydrosolbildung, nur ganz geringe Ausscheidung an der Oberfläche. Endfällung scharf.
e	Wie d.	Wie d.
f	Wie d und e.	Wie d und e.
g	Keine Endfällung.	Keine Endfällung.

5. $KCN + AgNO_3$.

	A	B
	Hier bildet sich zunächst das komplexe Jon $Ag(CN)_2'$, welches erst, nachdem die Reaktion $Ag^{\cdot} + 2KCN$ beendet ist, durch überschüssige $Ag^{\cdot}$ in AgCN zersetzt wird. Die Beschreibung der Erscheinungen beginnt erst mit diesem Punkte.	Hier bildet sich sofort AgCN.
a	Ausgezeichnete Hydrosolbildung neben ganz geringer Fällung. Endfällung scharf, aber nicht ganz vollständig.	Sofort Fällung.
b	Endfällung ziemlich scharf, aber unvollständig. 0,1 ccm Überschuß an $Ag^{\cdot}$ macht sie vollständig.	Wie a.
c	Endfällung etwas verzögert, (bei 2 ccm KCN-Lösung um 0,2 ccm, bei 5 ccm KCN-Lösung um 0,1 ccm) und unvollständig.	Wie a.

5. $KCN + AgNO_3$.

	A	B
d	Wie c.	Wie a.
e	Endfällung bei 2 ccm scharf, genau und fast vollständig, bei 10 ccm um 0,15 ccm zu spät.	Etwas später, aber sehr bald flockige Fällung.
f	Endfällung bei gutem Umschütteln scharf und richtig, aber unvollständig.	Wie a.
g	Endfällung stark verzögert.	Bald Fällung.
h	Erst bleibt die Lösung klar und die Hydrosolbildung tritt ziemlich spät ein (Zeichen der Löslichkeit des AgCN) Fällung erst durch beträchtlichen Überschuß an $Ag^{\cdot}$.	Ungefähr nach Zusatz der Hälfte der nötigen Menge an KCN tritt Fällung ein.

5α. $HCN + AgNO_3$.

Bei dieser Reaktion ist Hydrosolbildung weder im Falle A noch B in höheren Konzentrationen zu bemerken. Höchstens von $^1/_{40}$-normal Lösungen an tritt im Anfange der Reaktion aber ganz vorübergehend das Hydrosol auf.

6. $OH' + Ag^{\cdot}(KOH + AgNO_3)$.

	A	B
a	Sofort namentlich beim Schütteln Fällung, aber unvollkommen, nebenbei Hydrosolbildung, mit dem Reaktionsende ist die Fällung vollständig.	Wie A.
b	Wie a, nur Fällungsbeginn später als bei a und auch bei c, auch am Reaktionsende ist die Fällung nicht ganz vollständig.	Wie a, Fällung auch am Reaktionsende nicht vollständig, sondern erst durch überschüssige OH'.
c	Wie a und b, Fällungsbeginn bei 5 ccm OH'-Lösung nach ca. 0,5 ccm $Ag^{\cdot}$.	Wie a.
d	Wie b.	Fällung nach 3—4 Tropfen OH'.

6. $OH' + Ag' (KOH + AgNO_3)$.

	A	B
e	Vollkommene Hydrosolbildung. Bei 2 ccm OH'-Lösung Fällung nach 1,7 ccm. Bei 10 ccm OH'-Lösung Fällung nach 6,65 ccm, aber unvollständig, wird erst beim Stehen vollständig.	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung. Bei 3 ccm Ag'-Lösung Fällung schon nach 2 ccm, bei 10 ccm schon nach 3 ccm ca., aber unvollkommen.
f	Wie e.	Fällung bei 2 ccm nach 1,7 ccm, bei 10 ccm nach 4,7 ccm, aber unvollkommen.
g	Fällung bei 2 ccm nach 1,8 ccm, bei 10 ccm nach 7,2 ccm, aber unvollkommen.	Fällung bei 2 ccm nach 1,5 ccm, bei 10 ccm nach 4 ccm, aber unvollkommen.

7. $^1/_2\,Na_2CO_3 + AgNO_3$.

	A	B
a	Zunächst Hydrosolbildung, sehr bald aber bräunliche, flockige Fällung.	Zunächst Hydrosolbildung, sehr bald Fällung weißgelber Flocken.
b	Vollkommene Hydrosolbildung (bräunlich), Fällung bei 2 ccm nach 0,7 ccm, bei 10 ccm nach Zusatz von 1,5 ccm feine Trübung, nach 3,5 ccm flockige Fällung.	Wie a.
c	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung (bräunlich), feine Trübung entsteht bei 10 ccm Na_2CO_3 schon nach 5 ccm, also nach $^1/_4$ des nötigen Zusatzes.	Wie a, Fällung bei 10 ccm Ag' schon nach 1,2 ccm Na_2CO_3.
d	Erst bräunliches, dann gelblichweißes Hydrosol, bei 2 ccm Endfällung scharf und genau, bei 10 ccm um 0,1 ccm zu zeitig, nachdem vorher feine Trübung.	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung, bald aber Fällung.

7. $^1/_2\,Na_2CO_3 + AgNO_3$.

	A	B
e	Endfällung bei 2 ccm um 0,2 ccm verzögert, bei 10 ccm um 0,3 ccm zu spät sehr unvollkommene Fällung; erst großer Überschuß an $Ag^{\cdot}$ macht sie annähernd vollständig.	Endfällung bei 2 ccm um 0,5 ccm zu zeitig, bei 10 ccm schon nach 2 ccm.
f	Am Ende der Reaktion nur feine Trübung, bei längerem Stehen erst unvollkommene flockige Fällung.	Fällung zu zeitig, namentlich beim Schütteln.
g	Endfällung nicht vorhanden, selbst durch Überschuß an $Ag^{\cdot}$ höchstens feine Trübung.	Bald feine Trübung, Fällung bei 2 ccm nach ca. 1,5 ccm, bei 10 ccm nach 4,8 ccm.
h	Endfällung nicht vorhanden, auch kein Auftreten einer feinen Trübung.	In der Mitte der Reaktion Auftreten einer feinen Trübung, aber auch bei längerem Stehen nach Beendigung der Reaktion keine flockige Fällung.

8. $^1/_2\,CrO_4'' + Ag^{\cdot}$.

	A	B
a	Sofort Fällung.	Sofort Fällung.
d	Nur ganz im Anfange Hydrosolbildung, sehr bald Fällung.	Nur die ersten Tropfen bilden das Hydrosol, sehr bald Fällung.
e	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung, bald Auftreten einer feinen Trübung, Endfällung tritt nur bei heftigem Umschütteln einigermaßen erkennbar ein.	Wie d.
f	Wie e.	Wie d und e.
g	Wie vorher.	Wie vorher.

9. $^1/_2\,Na_2S + AgNO_3$.

	A	B
a	Jeder Tropfen erzeugt zunächst eine braune Färbung, dann scheidet sich aber sofort grobflockige Fällung aus.	Wie A.
b	Nur die ersten Tropfen bilden das Hydrosol, dann grobflockige Fällung, gegen Ende der Reaktion wieder etwas Hydrosolbildung bemerkbar.	Wie a.
c	Wie b.	Wie a und b.
d	Wie vorher.	Wie vorher.
e	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung scharf und annähernd vollständig.	Nur die ersten 3—4 Tropfen bilden das Hydrosol, dann namentlich beim Schütteln vollkommene Fällung.
f	Wie e.	Zunächst wie e, im späteren Verlaufe der Reaktion tritt wieder etwas Hydrosolbildung ein, und namentlich durch überschüssiges Na_2S.
g	Wie vorher, Endfällung scharf, aber nicht ganz vollständig.	Fällung bei 2 ccm schon nach Zusatz von 1 ccm Na_2S.
h	Endfällung nur minimal verzögert.	Fällung auch noch vor dem Reaktionsende.

10. $^1/_3\,Na_2HPO_4 + AgNO_3$ und $^1/_3\,Na_3PO_4 + AgNO_3$.

	A	B
a	Fast sofort Fällung.	Fast sofort Fällung.
b	Zunächst ausgezeichnete Hydrosolbildung, dann bald feine Trübung, flockige Endfällung äußerst scharf.	Zunächst Hydrosolbildung. Endfällung tritt viel zu zeitig ein.
d	Ausgezeichnete Hydrosolbildung, Endfällung äußerst scharf.	Wie b.

10. $^1/_3\,Na_2HPO_4 + AgNO_3$ und $^1/_3\,Na_3PO_4 + AgNO_3$.

	A	B
e	Wie d.	Vollkommene Hydrosolbildung, bei 10 ccm Endfällung scharf, bei 2 ccm nicht sehr scharf.
f	Endfällung ungeheuer verzögert, bei Na_3PO_4 Endfällung scharf.	Sehr bald feine Trübung. Endfällung zu zeitig.
g	Keine Endfällung, auch durch überschüssiges Ag^+ nicht.	Keine Endfällung.
h	Wie g.	Wie g.

Wird im Falle A der Lösung des Trinatriumphosphates noch eine geringe Menge Alkali im Überschusse zugesetzt, z. B. bei d zu 5 ccm 1 ccm $^1/_{10}$-normal KOH, so wird in diesem Falle die Endfällung um 1,2 ccm verzögert, während sie bei f durch Zusatz von 0,25 ccm $^1/_{10}$-normal KOH zu 4 ccm Na_3PO_4-Lösung überhaupt ganz ausbleibt. Im Falle B wird die Gelbildung durch Alkalizusatz bedeutend beschleunigt, sodaß sie viel vor dem Reaktionsende eintritt (vergl. Tab. 11).

11. $^1/_3\,Na_2HAsO_4 + AgNO_3$.

	A	B
a	Zunächst ausgezeichnete Hydrosolbildung, bei 5 ccm aber Endfällung schon nach 3,3 ccm.	Sofort flockige Fällung.
b	Wie a.	Fällung bei 2 ccm nach 0,5 ccm.
c	Wie a und b.	Wie b.
d	Wie vorher.	Fällung bei 5 ccm nach 1,0 ccm.
f	Endfällung bei 5 ccm nach 4,2 ccm.	Hydrosolbildung. Endfällung bei 2 ccm nach 1,2 ccm.
g	Endfällung beinahe scharf, vorher aber schon starke feine Trübung.	Endfällung bei 5 ccm um mehr als 1 ccm zu zeitig.

Ein Zusatz von überschüssigem Alkali zur Lösung des arsensauren Natriums, sodaß außer diesem noch freie OH'-Jonen auftreten, ändert im Falle A an a nichts, dagegen wird bei d die Endfällung um 0,6 ccm über das Reaktionsende hinaus verzögert, und ist nur sehr gering, bei f bleibt die Endfällung ganz aus. Im Falle B führt ein Alkalizusatz zum arsensauren Salz die Fällung nur noch viel früher herbei, als es mit dem sekundären Salze geschieht.

12. $^1/_3\,Fe(CN)_6'''' + Ag^{\cdot}$.

	A	B
a	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Bei 10 ccm feine Trübung nach 9,3 ccm, Endfällung um 0,2—0,3 ccm zu zeitig, durch nachträglichen Zusatz von $Fe(CN)_6'''$ wird langsam das Hydrosol zurückgebildet.	Schon der erste Tropfen $Fe(CN)_6'''$ erzeugt dickflockige Fällung. Überschüssiges $Fe(CN)_6'''$ bildet rasch das Hydrosol zurück.
b	Wie a. Endfällung schärfer.	Wie a.
c	Wie a.	Wie a und b.
d	Wie b.	Wie vorher.
e	Fällung tritt erst durch ungeheuren Überschuß an $Ag^{\cdot}$ ein.	Wie vorher.
f	Endfällung ziemlich scharf.	Wie vorher.
g	Fällung erst durch Überschuß an $Ag^{\cdot}$.	Fällung tritt ein klein wenig später als vorher ein, also kurze Zeit Hydrosolbildung.
h	Wie g.	Wie g.

13. $^1/_4\,Fe(CN)_6'''' + Ag^{\cdot}$.

	A	B
a	Wenn sehr langsam unter gutem Schütteln die $Ag^{\cdot}$-Lösung eintropft, entsteht zunächst ausgezeichnet das Hydrosol, bald tritt eine feinflockige Fällung auf, die eigentliche Ausflockung erst gegen Ende der Reaktion. Überschüssiges $Fe(CN)_6''''$ bildet das Hydrosol zurück.	Es treten sofort dicke Flocken auf, die sich durch überschüssiges $Fe(CN)_6''''$ in das Hydrosol verwandeln.
b	Wie a.	Wie a.
c	Hier ist nicht so peinliche Vorsicht wie bei a nötig, im übrigen wie a und b.	Wie a und b.
d	Beginn der feinen Flockung bei 2 ccm nach 1,5 ccm, bei 10 ccm nach 7,7 ccm, Endfällung zu zeitig.	Wie vorher.

13. $^1/_4\,Fe(CN)_6'''' + Ag^{\cdot}$.

	A	B
e	Bei 2 ccm am Ende der Reaktion nur feine Trübung, erst durch Überschuß grobflockige Fällung. Bei 10 ccm erst nach 13 ccm feine Trübung und nach 16—17 ccm Fällung.	Wie vorher.
f	Endfällung ziemlich scharf, vorher feine Trübung.	Wie vorher.
g	Endfällung scharf, bei 10 ccm vorher ein wenig feine Trübung.	Etwas später bildet sich hier die dickflockige Fällung als vorher.
h	Nur sehr schwach opalisierende Flüssigkeit, aber Endfällung scharf, aber unvollständig.	Wie g.

Betrachtet man zunächst die Reaktionen des Silberions mit den Halogenanionen, so fällt sofort ins Auge, daß hier die oben im allgemeinen beschriebenen Erscheinungen am deutlichsten und schärfsten hervortreten. Man wird auch erkennen, daß dieselben von der Natur des Halogenions abhängen. So ist die Neigung zur Hydrosolbildung im Falle A am stärksten ausgeprägt beim Jodsilber und tritt schon in verhältnismäßig hoher Konzentration in die Erscheinung, ebenso ist hier die Endfällung meist hervorragend scharf. Beim Chlorsilber tritt in diesem Falle eigentliche Hydrosolbildung erst bei etwas geringerer Konzentration ein, vor der Endfällung ist eine feine Trübung zu bemerken, und die erstere ist oft unscharf. Die feine Trübung wandelt sich auch beim Stehen in eine regelrechte Fällung um, eine Ursache, warum beim Eingießen einer Silbernitratlösung in eine Chlornatriumlösung kein beständiges Hydrosol gewonnen werden kann.[1]) Die Eigenschaften des Bromsilberhydrosols liegen ungefähr in der Mitte zwischen denen des Jodsilber- und denen des Chlorsilberhydrosols. Das Silberion wirkt also im Falle A am energischsten auf das Jodsilberhydrosol ein.

Im Falle B liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Zwar sind die Grenzkonzentrationen der Hydrosolbildung überall gleich, aber das Chlorsilberhydrosol ist am beständigsten und

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 343.

die Endfällungen sind hier am schärfsten, das Halogenion wirkt also in diesem Falle am energischsten gelbildend.

Die Anwendung der Halogenwasserstoffsäuren an Stelle deren Alkalisalze gleicht die Unterschiede in beiden Fällen mehr oder weniger aus.

Genau wie die Reaktionen zwischen Silber- und Halogenionen verlaufen auch die zwischen Silber- und Rhodanionen und die Reaktion A zwischen Cyankalium und Silbernitrat. Die letztere Reaktion nach B, ferner A und B zwischen Silbernitrat und Cyanwasserstoff resp. Kaliumhydroxyd (also Hydroxylionen) zeigen Anomalien, welche weiter unten besprochen werden sollen.

Nach der Theorie, wie sie Billitzer[1]) für die Colloïde aufgestellt hat, welche heute wohl die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, da sie allen bisher beobachteten Tatsachen gerecht wird, tragen alle Hydrosole eine, wenn auch sehr geringe, elektrostatische Ladung, welcher eine gleiche entgegengesetzte Ladung von Flüssigkeitsteilchen (Dissoziation der elektrischen Doppelschicht) entspricht, so daß eine gewisse Analogie zur elektrolytischen Dissoziationstheorie besteht. Bei der Fällung der Hydrosole durch Elektrolyte spielt nun ein Ion derselben die Rolle eines Kondensationskernes, indem so viel Hydrosolteilchen sich um dieses scharen, bis dessen im Vergleiche zur Ladung des Hydrosoles sehr hohe Ladung durch die entgegengesetzte der Colloïdteilchen aufgehoben ist, es bilden sich große elektrisch neutrale Molekülkomplexe, die der Schwerkraft folgen können und zu Boden sinken. Ein Hydrosol mit negativer Ladung wird demnach von einem Kation, ein solches mit positiver Ladung von einem Anion koaguliert werden, so zwar, daß diese Ionen von dem Gel während der Koagulation festgehalten und niedergerissen werden. Der andere Teil der elektrischen Doppelschicht bleibt in der Lösung zurück. Da sich nun die Hydrosole, weil sie gegen die Lösung eine Potentialdifferenz besitzen, so verhalten, als ob sie positive Wasserstoff- resp. negative Hydroxylionen in die Lösung entsendeten, so werden nach Koagulierung des Hydrosoles und Adsorption eines Teiles des einen Ions des fällenden Elektrolyten durch das Gel, eine

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 45, 327 und daselbst 51, 129.

diesem Anteile äquivalente Menge Wasserstoff- resp. Hydroxylionen in der Lösung nachweisbar sein.

Bei den hier besprochenen Reaktionen wird, wie schon hervorgehoben wurde, im Falle A die Gelbildung durch das Kation $Ag^{\cdot}$ bewirkt, das Hydrosol muß demnach eine negative Ladung tragen, im elektrischen Petentialgefälle also nach der Anode wandern. Der Versuch bestätigte vollkommen dieses von der Theorie geforderte Verhalten. In einer U-Röhre, die beiderseits durch eingeschliffene Hähne mit einem aufgesetzten mit dem eigentlichen Rohre gleich weiten Becher versehen ist, zum Zwecke der Überschichtung des Hydrosoles mit reinem Wasser, in welches die Platinelektroden eingesenkt werden, (eine etwas modifizierte Billitzersche Anordnung) verschieben sich die Grenzflächen zwischen Hydrosol und Wasser deutlich nach der Anode. Dabei ist an keiner Elektrode Gelbildung durch die Produkte der Elektrolyse zu bemerken.

Im Falle B, bei welchem die Gelbildung durch das Anion bewirkt wird, das Hydrosol also eine positive Ladung tragen muß, entfernt sich, bei einem Hydrosol, welches durch Umsetzung von Alkalisalzen mit Silbernitrat entstanden ist, die eine Grenzschicht deutlich von der Anode, es ist also eine Wanderung des Hydrosoles nach der Kathode zu konstatieren, an der Kathode selbst dagegen tritt durch die dort ausgeschiedenen Alkalisalzkationen alkalische Reaktion auf, welche eine weitgehende Gelatinierung im ganzen nach der Kathode zu gelegenen Schenkel des Rohres bewirkt. Das ist auch nicht verwunderlich; denn im Falle B sind ja in der Lösung noch Silberionen vorhanden. Diese gehen mit den Hydroxylionen in Silberhydroxyd über und das positiv geladene Hydrosol wird durch die überschüssigen Hydroxylionen koaguliert, gerade als wenn Silberionen nur mit Hydroxylionen in Reaktion getreten wären (s. Tab. 6). Daß aber ein positiv geladenes Hydrosol besonders empfindlich gegen Hydroxylionen ist, geht aus den Tabellen $3\,\alpha$, wo im Falle B überhaupt keine Hydrosolbildung zustande kommt, 5, 7 und 9, wo die hydrolytische Spaltung der Salze KCN, Na_2CO_3 und Na_2S die Hydrosolbildung entweder verhindern (5) oder wenigstens beschleunigen (7 und 9), und den Bemerkungen zu Tabellen 10 und 11 hervor.

Über die Reaktion zwischen Silber- und Hydroxylionen

muß noch ein Wort gesagt werden. Es fällt auf, daß sowohl im Falle A als B die Fällungen bei allen untersuchten Konzentrationen viel zu zeitig vor dem Reaktionsendpunkte auftreten. Dieses abweichende Verhalten wird sofort verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Silberhydroxyd nicht unlöslich in Wasser ist und demselben alkalische Reaktion erteilt, also in geringem Maße elektrolytisch dissoziiert ist. Die eigentlich gelbildenden Ionen, bei A die Silber-, bei B die Hydroxylionen sind daher schon lange vor dem Reaktionsende in der Lösung vorhanden. Sie können aber nicht auftreten, so lange im Falle A das äußerst stark dissoziierte Kaliumhydroxyd, im Falle B das ebenfalls stark dissoziierte Silbernitrat die Dissoziation des Silberhydroxyds zurückdrängt; sobald sie aber in der Lösung vorhanden sind, und zwar im Falle A später als im Falle B, werden sie auch sofort ihre gelbildende Wirkung betätigen.

Im Falle A ist beim elektrischen Überführungsversuch an der Anode keine Gelbildung wahrzunehmen; denn dort treffen die durch sekundäre Reaktion bei der Elektrolyse auftretenden Wasserstoffionen auf die überschüssigen hydrosolbildenden Anionen und das schon gebildete Hydrosol, eine chemische Reaktion greift also nicht Platz wie im Falle B an der Kathode, und daß auch die nach A gewonnenen negativ geladenen Hydrosole sehr wenig empfindlich gegen Wasserstoffionen sind, geht daraus hervor, daß die Umsetzung der freien Halogenwasserstoffsäuren mit Silbernitrat auch in diesem Falle zur Hydrosolbildung führt.

Endlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Endfällungen, wie auch in den Tabellen besonders angegeben ist, oft allerdings nur im Falle B bei schnellem Überschreiten des Reaktionsendpunktes ganz ausbleiben. Diese Tatsache läßt sich aber leicht damit erklären, daß die an und für sich schon geringere Fällungswirkung der hydrosolbildenden Anionen auf positiv geladene Hydrosole dadurch aufgehoben wird, daß beim schnellen Überschreiten des Reaktionsendpunktes das Hydrosol umgeladen wird, ehe das Anion die Fällungswirkung ausüben konnte.

Die besprochenen Tatsachen geben der Theorie von Billitzer eine neue Stütze, denn sie lassen sich durch diese Theorie

voraussehen. Nur läßt sich nicht recht nach derselben erklären, warum das nach A dargestellte Hydrosol so wenig empfindlich gegen Wasserstoffionen ist, während man doch annehmen sollte, daß das negativ geladene Hydrosol durch Wasserstoffionen eben so energisch ausgefällt würde, wie das nach B dargestellte positiv geladene Hydrosol durch die negativen Hxdroxylionen ins Gel verwandelt wird. Offenbar wirken die Wasserstoffionen auf die Potentialdifferenz sowohl zwischen dem negativen als dem positiven Hydrosole und der Lösung vermindernd ein; denn die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Hydrosoles durch den elektrischen Strom ist am größten in alkalischer, am geringsten in saurer Lösung, und beim positiv geladenen Hydrosole ist überhaupt nur in neutraler Lösung, also bei Umsetzung von Silbernitrat mit Alkalisalzen, eine Wanderung nach der Kathode zu bemerken, während in saurer Lösung auch bei tagelangem Stromdurchgange nicht die geringste Verschiebung der Grenzflächen zwischen Colloïd und übergeschichtetem Wasser zu erkennen ist.

Unerklärt bleibt endlich noch, warum freie Blausäure selbst in starker Verdünnung mit Silbernitrat sich nicht zum Cyansilberhydrosol umsetzt.

Es bleibt nun noch zu prüfen übrig, ob vom negativen Hydrosole im Momente der Ausfällung am Reaktionsendpunkte ein Teil des fällenden Kations, also des Silberions, adsorbiert wird, so zwar, daß die Lösung saure Reaktion annimmt, und ob beim positiven Hydrosole der umgekehrte Fall eintritt, ob also die Lösung eine gewisse Alkalinität nach Eintritt der Endfällung zeigt. Orientierende Versuche haben keine Titeränderung der Lösung nach der Fällung des Colloïds auch bei Anwendung großer Volumina der reagierenden Lösungen erkennen lassen, wie sie von Whitney und Ober[1]) und Billitzer[2]) bei der Fällung des Arsensulfidhydrosoles und des Platinhydrosoles mit verschiedenen Salzen nachgewiesen wurde. Eingehendere Versuche sollen über diese Frage entscheiden. Auch werde ich durch Leitfähigkeitsmessungen den Verlauf der hier besprochenen Reaktionen zu verfolgen trachten,

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 39, 630.
[2]) Daselbst 45, 327; Ann. Phys. 11, 902.

um, wenn möglich, einen noch tieferen Einblick in dieselben zu erhalten.

Was nun die Reaktionen des Silberions mit mehrwertigen Anionen betrifft, so gelten im allgemeinen auch für diese Reaktionen die bisher besprochenen Regeln. Namentlich verläuft die Reaktion A genau wie mit den einwertigen hydrosolbildenden Anionen, da ja hier für die Gelbildung nur das Silberion maßgebend ist. Im Falle B dagegen macht sich die viel größere Fällungswirkung zwei- und in noch bedeutend höherem Maße die drei- oder gar vierwertiger Anionen einem positiv geladenen Hydrosole gegenüber geltend, so daß bei zweiwertigen Anionen die Gelbildung vielleicht mit Ausnahme in sehr niederen Konzentrationen stets zu zeitig auftritt (Tab. 7, 9, 10 u. 11), während bei drei- und vierwertigen Anionen von einer Hydrosolbildung im Falle B überhaupt keine Rede ist (Tab. 12 und 13). Es macht sich also die Fällungswirkung des mehrwertigen Ions je nach dessen Wertigkeit früher oder später geltend, wenn nur überhaupt eine Spur des Hodrosoles gebildet ist.

Beim Silberchromat sind die Erscheinungen ziemlich undeutlich; das hat aber seinen Grund darin, daß dieses Salz eine ausgesprochene Neigung zum Übergange in den kristallinischen Zustand besitzt.

Endlich ist die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Silbernitrat gar nicht in die Tabellen eingetragen worden, weil Silbernitrat mit überschüssigem Natriumsulfit ein kristallinisches, schwer lösliches Doppelsalz bildet, welches dazu Veranlassung gibt, daß beim Eintropfen der Silbernitratlösung in die Natriumsulfitlösung zunächst die Flüssigkeit klar bleibt und sich nach einiger Zeit ein deutlich kristallinischer Niederschlag ausscheidet. Es kann also hier von einem Übergange des Hydrosoles in das Gel nicht die Rede sein. Der Fall B reiht sich dagegen den Reaktionen des Silbernitrats mit Alkalien und hydrolytisch gespaltenen Salzen an: in höheren Konzentrationen kommt überhaupt keine Hydrosolbildung zustande, in geringeren tritt die Gelbildung schon weit vor dem Reaktionsendpunkte ein.

Die hier beschriebenen Versuche werden weiter fortgesetzt und auf möglichst viele amorphe Salze, namentlich auch solche, die durch Umsetzung mehrwertiger Kationen mit ein- und mehrwertigen Anionen entstanden sind, ausgedehnt werden.

Über die bei der Synthese der Benzolhomologen nach Friedel und Crafts entstehenden, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchloridfermente enthaltenden Verbindungen;

von

G. Gustavson.

Als ich mich nach den in meiner ersten Abhandlung[1]) enthaltenen Untersuchungen dem Studium der Einwirkung von Propylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid zuwandte, fiel mir bald eine besondere Erscheinung, von der weiter unten die Rede sein wird, auf, welche für längere Zeit meine Aufmerksamkeit fesselte.

Wenn man zu zerkleinertem, mit annähernd dem gleichen Quantum Benzol bedecktem Aluminiumchlorid allmählich Propylchlorid hinzugießt, bemerkt man dieselbe Erscheinung, wie bei der Einwirkung von Äthylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid; es entweicht Chlorwasserstoff, das Aluminiumchlorid tritt in Reaktion und es entstehen zwei nicht mischbare, Schichten. Wenn man dagegen die Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen ändert, und zu einer molekularen Menge Aluminiumchlorid, welches von einer bimolekularen Menge Benzol bedeckt ist, unter Kühlung auf -10^0 und starkem Umrühren die sechsfache molekulare Menge Propylchlorid hinzugießt (Al_2Cl_6; $2C_6H_6$; $6C_3H_7Cl$), so erstarrt das Ganze zu einer gelben kristallinischen Masse. Dieselbe vom Erstarren der Masse begleitete Reaktion findet auch bei veränderter Reihenfolge der Einwirkung statt, z. B. bei der Einwirkung von Benzol auf mit Propylchlorid bedecktes Aluminiumchlorid (bei -10^0), oder beim Übergießen von Aluminiumchlorid mit

[1]) Über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids, Bull. de l'Academie Imp. des sciences de St. Petersburg (russisch), Tome XVIII, Nr. 5 (Mai 1903). Dies. Journ. [2] 68, 209. Sur les composés de chlorure d'aluminium à fonction de ferment. Compt. rendus 136, 1065.

einer annähernd in dem oben angeführten Verhältnis hergestellten Mischung von Propylchlorid und Benzol. Die in allen diesen Fällen, infolge der heftigen Reaktion, entstehende gelbe Substanz zeigt bei oberflächlicher Beobachtung Ähnlichkeit mit Aluminiumchlorid, so daß es den Anschein hat, als ob das Volum des Aluminiumchlorids bei fortschreitender Reaktion immer mehr und mehr zunähme.

Ohne mich bei der Beschreibung der vorläufigen Versuche und der Voraussetzungen, von denen ich mich bei der Untersuchung über die Natur der gelben Substanz leiten ließ, aufzuhalten, gehe ich direkt zu den Beweisen der Ansicht, die ich mir endgültig über diese Verbindung gebildet habe, über.

Ich betrachte die gelbe Substanz als eine Verbindung des Isopropylferments $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ mit Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff und stelle die Entstehungsreaktion dieser Substanz durch folgende Gleichung dar:

$$Al_2Cl_6 + 2C_6H_6 + 6(CH_3)_2CHCl =$$
$$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl + 5HCl.$$

Beweisen läßt sich diese Ansicht, wie weiter unten ausführlicher erläutert wird, erstens dadurch, daß Wasser diese Verbindung unter Bildung von Triisopropylbenzol zersetzt; zweitens dadurch, daß die Verbindung leicht dissoziiert, indem sie in $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ und $C_6H_3[CH_3)_2CH]_3$ zerfällt, wobei Chlorwasserstoff entweicht, der quantitativ bestimmbar ist; drittens dadurch, daß bei der Einwirkung von Benzol die Substanz zerfällt, wobei das zurückbleibende Isopropylferment $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ mit dem Benzol in Verbindung tritt. Endlich kann die Substanz auf synthetischem Wege dargestellt werden durch direkte Verbindung ihrer nächsten Komponenten, das sind Aluminiumchlorid, Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff.

Indem ich zu den Darstellungsmethoden der gelben Substanz übergehe, muß ich bemerken, daß, obgleich die ersten Darstellungsversuche mit Propylchlorid ausgeführt wurden, ich später dasselbe immer durch Isopropylchlorid ersetzt habe. Hierdurch vermied ich die Komplikation, die infolge einer unvollständigen Umwandlung des Propylradikals in das Isopropylradikal unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids entstehen

konnte, worauf M. Konowalow[1]) und andere hingewiesen haben.

In der Darstellung der gelben Substanz (ich werde die von mir dargestellte Verbindung der Kürze wegen so nennen, weil ihre rationelle Benennung, Aluminiumchlorid-Ditriisopropylbenzolhydrochlorat, zu lang ist) gießt man allmählich, wie oben angeführt wurde, Isopropylchlorid (6 Mol.) auf eine Mischung von Benzol (2 Mol.) und Aluminiumchlorid (1 Mol.) unter Abkühlung bis $-10°$. Um zu vermeiden, daß das Produkt nicht in Reaktion getretenes Aluminiumchlorid enthält, muß erstens das letztere fein zerkleinert und durch ein Sieb, dessen Maschen nicht weiter als 1 mm sind, gesiebt werden und zweitens darf die Trockenheit der Masse zum Ende der Operation das Durchmengen nicht behindern. Um dieses Hindernis zu beseitigen, muß man auf ein Molekulargewicht Aluminiumchlorid etwas mehr Benzol und Isopropylchlorid, als die Berechnung erfordert, nehmen. Wenn man z. B. auf Al_2Cl_6 nicht $2\,C_6H_6$ und $6\,(CH_3)_2CHCl$, sondern $2{,}5\,C_6H_6$ und $7{,}5\,(CH_3)_2CHCl$ nimmt, so läßt sich die Masse am Ende der Operation bequem durchrühren, und das erhaltene Produkt enthält keine Stückchen Aluminiumchlorid, die nicht in Reaktion getreten sind. Allerdings enthält hierbei das Produkt eine geringe Menge Triisopropylbenzol, jedoch hat dieser flüssige Kohlenwasserstoff, welcher die Beweglichkeit der Masse bedingt, keine Wirkung auf die Substanz und kann durch Auspressen entfernt werden. Das Auspressen kann in einem Wägeröhrchen mittels trocknen, um ein Glasstäbchen gewickelten Filtrierpapiers ausgeführt werden. Man wendet die Substanz im Röhrchen mehreremal mit einem Draht um und preßt sie jedesmal aus. Endlich verschließt man das Röhrchen mit einem eingeschliffenen Stöpsel, wägt es und zersetzt die Substanz mit Wasser zur Bestimmung des Chlor- und Aluminiumgehaltes. In geringen Mengen zersetzt sich die gelbe Substanz durch Wasser so langsam, daß man das letztere direkt in das Röhrchen mit der Substanz hinzugießen kann, ohne Flaschen mit eingeschliffenem Stöpsel zu benutzen.

Die auf diese Weise analysierte gelbe Substanz wies folgenden Chlor- und Aluminiumgehalt auf:

---

[1]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 27, 456.

0,1729 g Substanz gaben beim Titrieren des Chlors nach Volhard 0,06147 g Cl, d. h. 35,5 % Cl.

0,9529 g Substanz gaben 0,1312 g Al_2O_3, d. h. 7,5 % Al.

$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl$ enthält 34,9 % Cl und 7,5 % Al.

Die bei der beschriebenen Darstellungsweise der gelben Substanz beobachteten Erscheinungen weisen auf die Kompliziertheit des dabei verlaufenden Prozesses hin. Und in der Tat bildet das tropfenweise zum Benzol und Aluminiumchlorid hinzugesetzte Isopropylchlorid nicht gleich die gelbe Substanz, sondern gibt zuerst bei Einwirkung auf Benzol und Aluminiumchlorid eine flüssige Verbindung, welche erst bei weiterer Einwirkung von Isopropylchlorid sich in die gelbe Substanz umwandelt. Man konnte also, wenn man die früher von mir gewonnene Facta in Betracht zog, annehmen, daß der Prozeß aus folgenden zwei Reaktionen besteht:

I. $Al_2Cl_6 + 2C_6H_6 + 3(CH_3)_2CHCl = Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_6 + 3HCl$.

II. $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_6 + 3(CH_3)_2CHCl = Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl + 2HCl$.

Hiernach besteht die erste Reaktion in der Bildung der Monobenzolverbindung des Triisopropylbenzolferments, die zweite dagegen in der Substitution des Wasserstoffes im Benzol des Ferments durch Isopropyl und in der Addition von Chlorwasserstoff. In der Tat erwies es sich als möglich, den komplizierten Darstellungsprozeß der gelben Substanz in zwei gesonderte Operationen zu trennen, die den beiden oben angeführten Gleichungen entsprechen.

Zur Darstellung der Monobenzolverbindung des Triisopropylferments $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_6$ gießt man auf das Aluminiumchlorid tropfenweise eine in dem Verhältnis von 2 zu 3 Mol. hergestellte Mischung von Benzol und Isopropylchlorid. Das Aluminiumchlorid muß zerkleinert und durchgesiebt sein, und ein geringer Überschuß gegen die berechnete Menge davon vorhanden sein. Die Reaktion erfordert keine Abkühlung unter 0°; sie läßt sich durch die erste der oben angeführten Gleichungen ausdrücken. Zum Gelingen der Operation ist es notwendig, daß die Mischung von Benzol und Isopropylchlorid beim Zugießen immer auf freies Aluminiumchlorid trifft. Wenn jedoch das letztere von dem sich bilden-

bedeckt wird, so reagiert die hinzutretende Mischung von Benzol und Isopropylchlorid auf dieses flüssige Reaktionsprodukt und nicht auf das Aluminiumchlorid. Darum muß man, außer energischem Durchrühren, von Zeit zu Zeit das flüssige Reaktionsprodukt von dem zurückbleibenden Aluminiumchlorid abgießen. Im allgemeinen verläuft hier der Prozeß vollständig analog dem Prozesse der gegenseitigen Einwirkung von Äthylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, welchen ich in der ersten Abhandlung durchgenommen habe. Hier wie auch dort bildet sich vor allem unter Wärmeentwicklung eine fermentartig wirkende Verbindung von Aluminiumchlorid mit dreifach substituiertem Benzol, welche sich mit dem von der Reaktion übrig gebliebenen Benzol verbindet. Im Einklang hiermit mußte man in diesem Falle die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_6$ voraussetzen. Und in der Tat weist das direkt bei dieser Reaktion gewonnene flüssige, schwach grünlich gefärbte Produkt, welches sich keiner weiteren Reinigung unterwerfen läßt, Eigenschaften auf, die denen der oben angeführten Formel ziemlich nahe kommen. So wurden durch Schütteln von 0,373 g der Substanz mit Benzol 0,27 g Benzol zuaddiert. Der Formel nach mußte man die Addition von $5\,C_6H_6$ voraussetzen, das würde 41,53 % entsprechen; erhalten wurden 41,07 %. Beim Durchwaschen mit Petroläther mußte man die Abspaltung des Benzols und die Bildung von $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ mit 45,22 % Cl erwarten. Nach dem Waschen des Produktes mit Petroläther enthielten 0,172 gr Substanz 0,07812 Cl, was 45,41 % Cl entspricht. Bei Zersetzung durch Wasser mußte man die Anwesenheit von Benzol und Triisopropylbenzol erwarten. In der Tat wurden bei der Destillation Benzol und ein bei 230°—235° siedender Kohlenwasserstoff gefunden, welcher, wie aus der weiteren Darlegung ersichtlich sein wird, als Triisopropylbenzol angesehen werden muß. Wenn man darauf zu dem gewonnenen, von dem Überschuß an Al_2Cl_6 abgegossenen Produkt allmählich unter Abkühlung bis $-10°$ Isopropylchlorid hinzusetzt, so findet eine sehr heftige, von Zischen begleitete Reaktion statt, wobei das Ganze zur gelben Substanz erstarrt. Die Reaktion verläuft im Einklang mit der oben angeführten Gleichung (II), da die vollständige Erstarrung

den flüssigen Reaktionsprodukt $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_6$, der Masse erst nach Einführung der ganzen nach der Gleichung erforderlichen Menge Isopropylchlorids stattfindet.[1])

Folglich verläuft die Bildung der gelben Substanz aus Aluminiumchlorid, Benzol und Isopropylchlorid wirklich in zwei Stadien, infolge zweier auf einander folgender Reaktionen. Wenn man den Darstellungsprozeß der gelben Substanz getrennt ausführt, kann man überzeugt sein, daß dieselbe kein freies Aluminiumchlorid enthält. Wenn mann dabei in die erste Reaktion einen geringen Überschuß Benzol einführt, zu der zweiten ein entsprechend größeres Quantum Isopropylchlorid nimmt, so wird, aus früher dargelegten Gründen, das Durchrühren und folglich auch die Erlangung einer homogenen Masse erleichtert. Nach Beendigung der Reaktion muß natürlich vom Produkt der Überschuß an Triisopropylbenzol abgepreßt werden. Die auf diesem Wege gewonnene gelbe Substanz ergab folgende Daten:

0,1857 g ergaben 0,06496 g Cl, d. h. 34,9 % Cl.

0,9569 g ergaben 0,1392 g Al_2O_3, d. h. 7,7 % Al.

0,2296 g gelber Substanz, die ohne Überschuß an Benzol und Isopropylchlorid gewonnen wurden, ergaben 0,07924 g Cl, d. h. 34,5 % Cl.

$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl$ enthält 34,9 % Cl und 7,5 % Al.[2])

Ich gehe jetzt zur Beschreibung des beim Zersetzen der gelben Substanz durch Wasser gewonnenen Kohlenwasserstoffes über.

---

[1]) Genauer gesagt, muß man in die Reaktion einen geringen Überschuß gegen die nach der Gleichung erforderlichen Menge Isopropylchlorid einführen, weil ein Teil desselben von dem entweichenden Chlorwasserstoff mitgerissen wird; diesen Umstand muß man unter ähnlichen Bedingungen immer im Auge behalten.

[2]) Ich erwähne kurz, daß bei Ersatz des Aluminiumchlorids durch Bromid und des Isopropylchlorids durch dessen Bromid durchaus entsprechende Resultate erzielt werden. Genommen wurden 5,455 g Al_2Br_6, 7,5 g $(CH_3)_2CHBr$ und 1,6 g C_6H_6. Das Aluminiumbromid wurde bei $-10°$ im Isopropylbromid gelöst und in die Lösung tropfenweise unter energischem Umrühren und Zerreiben das Benzol hinzugesetzt. Jeder Tropfen Benzol reagiert unter Zischen. Es wurden 10,655 g anstatt der theoretischen Menge von 10,41 g einer gelben kristallinischen Substanz gewonnen. Ausgepreßt ergaben 0,1858 g Substanz 0,1027 g Br., d. h. 55,4 % Br $Al_2Br_6 2\{C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3\}HBr$ enthält 54,7 % Br.

Die gelbe Substanz wird durch einen Überschuß von Wasser langsam und ruhig zersetzt, wobei die Kohlenwasserstoffschicht sich über der Flüssigkeit sammelt. Bei den Versuchen, den sich bildenden Kohlenwasserstoff zu sammeln und zu wägen, wurden folgende Daten erzielt. Aus 5,9 g gelber Substanz wurden nach Einwirkung von Wasser 3,09 g Kohlenwasserstoff gewonnen, wovon 2,86 g mit einer Pipette abgehoben, 0,23 g mit Äther extrahiert wurden. Nach der theoretischen Berechnung hätte man 3,19 g gewinnen müssen. Bei der Destillation des Kohlenwasserstoffes ging der erste Tropfen bei 233° über, und der ganze Kohlenwasserstoff destillierte bis 237° über. Da ich in dem gegebenen Falle den Kohlenwasserstoff Triisopropylbenzol, welcher bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist, voraussetzte, so mußte derselbe in größeren Mengen gewonnen und einer Untersuchung unterworfen werden. Der aus der gelben Substanz sich bildende Kohlenwasserstoff siedet, wie oben angeführt ist, in sehr engen Temperaturgrenzen, wenn nur die nötige Menge Isopropylchlorid in die Reaktion eingeführt und das Produkt sorgfältig ausgepreßt war. Im entgegengesetzten Falle beobachtet man Portionen, die niedriger, als oben angegeben, sieden.

Das bei 235° aufgefangene Destillat ergab bei der Verbrennung von 0,1119 g Substanz 0,3619 g CO_2 und 0,1179 g H_2O, d. h.:

C = 88,2 H = 11,7

$C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ enthält:

C = 88,23 H = 11,77.

Zur Charakteristik des Kohlenwasserstoffes wurde dessen Sulfonsäure dargestellt und einige Salze untersucht. Wenn man den Kohlenwasserstoff mit dem doppelten Volumen einer Mischung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure schüttelt, so scheidet sich sehr bald die Sulfonsäure als kristallinische Masse aus, welche recht schwer in Wasser löslich ist und aus Wasser und aus Benzol in Nadeln auskristallisiert. Das Baryumsalz, welches durch Sättigung der Sulfonsäure mit kohlensaurem Baryum dargestellt wurde, kristallisiert in langen, feinen Prismen; sie scheiden sich aus der Mutterlauge bis zur Beendigung der Kristallisation aus; andere Kristalle wurden nicht erhalten. Nur die letzte Mutterlauge (aus 7 g Sulfonsäure) gab eine geringe Menge einer nicht kristallisierenden gummiartigen Masse.

0,3879 g Baryumsalz verloren bei 115° 0,051 g, d. h. 13,1 %.
$[C_6H_2\{(CH_3)_2CH\}_3SO_3]_2Ba + 6H_2O$ enthält 13,31 % H_2O.
Aus 0,2504 g wasserhaltigem Salze wurden 0,0722 g $BaSO_4$ gewonnen, d. h. 16,95 % Ba, nach der Formel berechnet, enthält es 16,93 % Ba.

Bei der Sättigung einer Sulfonsäurelösung mit Soda erwies es sich, daß sich ein schwer lösliches Natriumsalz bildet, welches in langen flachen Nadeln kristallisiert. An der Luft getrocknetes Salz verlor bei 115° 26,3 % Wasser; bei weiterem Erhitzen bis 160° wurde keine Gewichtsabnahme beobachtet. $C_6H_2[(CH_3)_2CH]_3SO_3Na + 6H_2O$ enthält 26,08 % Wasser.

Am meisten charakteristisch für die Sulfonsäure des Triisopropylbenzols ist ihr Magnesiumsalz wegen seiner außerordentlich geringen Löslichkeit in kaltem Wasser und sogar in schwacher Schwefel- und Salzsäure. Wenn man eine Sulfonsäurelösung unter Sieden mit kohlensaurem Magnesium sättigt, so scheiden sich bei der Abkühlung lange rhombische Blättchen aus.

Beim Erhitzen von lufttrocknem Salz bis 150°—160° verloren 0,2203 g 0,0393 g, d. h. 17,7 %. Das entspricht einem Gehalt von $7H_2O$ (Theorie 17,59 %). Es wurde wahrgenommen, daß 6 Mol. Kristallisationswasser sich schon bei 110° verflüchtigen, das letzte Molekül jedoch erst bei 150°—160°. 0,2782 g verloren bei 110° 0,095 g, d. h. 16,1 %; bei 150° betrug der Gewichtsverlust 0,0503 g, d. h. 18,0 %.

Wenn man von Kristallisationswasser befreites Magnesiumsalz an der Luft liegen läßt, so zieht es recht bald wieder Feuchtigkeit an und verwandelt sich wieder in 7 Mol. Wasser enthaltendes Salz.

0,1782 g bei 150°—160° getrockneten Salzes ergaben 0,0367 g $MgSO_4$, d. h. 4,11 % Mg.
$\{C_6H_2[(CH_3)_2CH]_3SO_3\}_2Mg$ enthält 4,06 % Mg.

Die Bestimmung der Löslichkeit des 7 Mol. Wasser enthaltenden Magnesiumsalzes in Wasser bei 19° ergab, daß ein Teil Salz sich in 1414 Teilen Wasser und ungefähr in 600 Teilen 10prozent. Schwefelsäure löst. Eine so geringe Löslichkeit dieses Salzes gibt die Möglichkeit, selbst geringe Mengen von Triisopropylbenzol mit Leichtigkeit zu entdecken. Hierzu ist es nicht nötig, die Sulfonsäurelösung von Schwefelsäure zu befreien. Zu der verdünnten Lösung des Kohlenwasserstoffes in rauchender Schwefelsäure gießt man direkt Chlormagnesium-

lösung hinzu. Man kann sogar aus der Menge des gewonnenen Magnesiumsalzes auf die Menge des Kohlenwasserstoffes schließen, aus dem es entstanden ist. Die zu diesem Zweck unternommenen Versuche zeigten, daß aus Triisopropylbenzol eine fast theoretische Ausbeute von Magnesiumsalz gewonnen wird.

Beim Erhitzen des Magnesiumsalzes in zugeschmolzenen Röhren mit konz. Salzsäure bis 180°—200° wird ein Kohlenwasserstoff ausgeschieden, dessen Siedepunkt bei 236°—236,5° liegt, d. h. etwas höher als beim direkt aus der gelben Aluminiumchloridverbindung gewonnenen Kohlenwasserstoff.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 190°—200° wird er ausschließlich zu Trimesinsäure oxydiert. Die die Röhre ausfüllenden prismatischen Kristalle schmolzen bei über 300° und ließen sich sublimieren. Das durch Hinzugießen einer Chlorbaryumlösung zu der heißen Säurelösung gewonnene saure Baryumsalz kristallisierte in sehr feinen, langen, für das Baryumsalz der Trimesinsäure charakteristischen Nadeln. Das neutrale Baryumsalz wurde gleichfalls dargestellt.

0,1402 g bei 150°—160° getrockneten Salzes ergaben 0,1157 g schwefelsaures Barium, d. h. 48,52 % Ba.

$Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ [1]) enthält 48,75 % Ba.

Folglich ist der in der gelben Substanz enthaltene Kohlenwasserstoff symmetrisches Triisopropylbenzol.

Weitere Daten über die Natur der gelben Aluminiumchloridverbindung gewinnt man beim Erhitzen derselben. Wenn man in einer mit eingeschliffenem Stöpsel fest verschlossenen oder zugeschmolzenen Röhre die Verbindung auf dem Wasserbade erhitzt, so schmilzt sie bei 65°—70° unter Ausscheidung von Gasbläschen und teilt sich in zwei Schichten, von denen die obere kohlenwasserstoffhaltige farblos, die untere aluminiumchloridhaltige dunkelorange gefärbt ist. Wenn man darauf die Röhre unter Schütteln abkühlt, so verschwinden die Schichten und in der Röhre erscheinen recht gut gebildete gelbe Kristalle in Form von länglichen Blättchen, die von einer geringen Menge einer dicken Flüssigkeit durchtränkt sind. Beim Öffnen

[1]) Fittig, Ann. Chem. 141, 154.

der Röhre beobachtet man einen nur geringen Druck, es entweicht eine sehr geringe Menge Chlorwasserstoff und Spuren von brennbaren Gasen. Die Kristalle ergaben, durch wiederholtes Abpressen mit Filtrierpapier im Röhrchen von der sie durchtränkenden Flüssigkeit befreit, 34,7 % Cl und 7,6 % Al, d. h. erwiesen sich als die ursprüngliche gelbe Substanz.

Die dargelegten Erscheinungen lassen sich durch Dissoziation der Verbindung in das entsprechende Ferment $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$, Triisopropylbenzol $C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ und Chlorwasserstoff erklären. Beim Abkühlen verbinden sich diese ursprünglichen Komponenten der gelben Substanz wieder, indem sie die letztere bilden. Wenn man während des Erhitzens bis 65°—70° den Chlorwasserstoff aus der Röhre entweichen läßt, verbinden sich in der Tat die in ihr entstandenen zwei Schichten beim Schütteln nicht mehr und verwandeln sich nicht in die gelbe Substanz. Wenn man jedoch durch diese zwei Schichten bei — 10° Chlorwasserstoff hindurchleitet, so entsteht wieder die gelbe Substanz. Die obere Schicht erwies sich als Triisopropylbenzol, da sie bei 230°—235° siedete und, mit rauchender Schwefelsäure bearbeitet und darauf mit Wasser verdünnt, mit einer Chlormagnesiumlösung das charakteristische, schwerer lösliche Magnesiumsalz ergab. Die untere Schicht, welche nach meiner Voraussetzung aus dem Ferment $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ bestand, zeigte einen Chlorgehalt von nur 37,8 % (0,1781 g Substanz ergaben 0,0673 Cl), anstatt der berechneten 45,22 %. Aber Aluminiumchloridfermente verbinden sich ja mit Kohlenwasserstoffen auch ohne Mitwirkung von Chlorwasserstoff; im gegebenen Falle wurde das Ferment mit Triisopropylbenzol durchgeschüttelt, man mußte daher eine Verbindung erwarten, obgleich dieselbe, in Anbetracht der hohen Molekularformel des Triisopropylbenzols, nur einen geringen Prozentsatz des letzteren enthalten konnte. Wie dem auch wäre, die Bearbeitung des Ferments mit Petroläther entzog ihm Triisoprophylbenzol und erhöhte den Chlorgehalt des ersteren, jedoch nicht auf 45,2 %, sondern nur auf 43,2 % (0,1652 g Substanz ergaben 0,0714 Cl). Die Ursachen dieser Erscheinung werde ich weiter unten besprechen. Jedenfalls schied das durch Wasser zersetzte Ferment eine Kohlenwasserschicht aus, die sich in rauchender Schwefelsäure löste. Auch

hier wurde auf dem gewöhnlichen Wege das schwer lösliche Magnesiumsalz dargestellt.

Die Zersetzung der gelben Substanz durch Erhitzen kann man zur Bestimmung seines Chlorwasserstoffgehaltes, getrennt von dem Chlor des Aluminiumchlorids, benutzen. Hierzu ist es jedoch notwendig, die gelbe Substanz bis auf 100°—105° zu erhitzen; bei dieser Temperatur geht aber eine besondere, sehr beachtenswerte Erscheinung vor sich, nämlich die vollständige Umwandlung der gelben Substanz in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid. Eine ausführliche Erörterung dieser Reaktion wird bei der Beschreibung von Fällen der Bildung von Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid mehr am Platze sein, aber ganz mit Stillschweigen übergehen läßt sich diese Erscheinung auch nicht, ohne daß die Geschichte der gelben Substanz an Vollständigkeit einbüßt. Ich muß bemerken, daß das in der gelben Substanz enthaltene Isopropylferment $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$, im Gegensatz zu dem früher von mir untersuchten Äthylferment $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$, unbeständig ist, es zersetzt sich beim Erhitzen. Das Äthylferment läßt sich unter vermindertem Druck destillieren, während das Isopropylferment schon bei Zimmertemperatur sich langsam zersetzt, und beim Erhitzen bis 100° eine recht lebhafte Zersetzung eintritt. Diese Zersetzung wird immer von einer Entwicklung gasförmiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe begleitet und hat eine ganz ausgesprochene Richtung, nämlich die Umwandlung in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid. Die Erscheinung ist parallel der Einwirkung von Isopropylchlorid auf Aluminiumchlorid (worüber ich vor vielen Jahren geschrieben habe): Die gewonnenen Produkte sind sehr ähnlich, und die Ausscheidung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird auch in beiden Fällen beobachtet.[1]) Man muß annehmen, daß die Ähnlichkeit der Resultate durch die Ähnlichkeit der Ursachen bedingt ist, und daß an der Umwandlung von $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ in Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid Chlorwasserstoff beteiligt ist, indem er das Isopropylferment unter Bildung

[1]) Ob das Benzol in dem behandelten Falle an der Bildung von Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid sich beteiligt, ist bis jetzt noch nicht entschieden.

von Isopropylchlorid zersetzt. Der Chlorwasserstoff tritt im gegebenen Falle als Katalysator auf, weshalb zur Einleitung der Reaktion ganz geringe Mengen desselben genügen, welche stets in solchen unter der Einwirkung von feuchter Luft sich zersetzenden organischen Aluminiumchloridverbindungen vorhanden sind. Bei einer solchen Auffassung des Prozesses wird derselbe auf die Einwirkung von Isopropylchlorid auf Aluminiumchlorid zurückgeführt, und weiter auf die Einwirkung von Isopropylchlorid auf das entstandene Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid, was, wie bekannt, von der Entwicklung gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe begleitet wird. Im gegebenen Falle, d. h. bei der Zersetzung der gelben Substanz, wird das aus dem fermentartigen Teil entstehende Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid einer weiteren Komplikation unterworfen, weil auf dasselbe das in der gelben Substanz enthaltene Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff einwirken. Die zwei Schichten, in welche sich die gelbe Substanz beim Schmelzen teilt, verschwinden bei weiterem Erhitzen unter Ausscheidung von gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoff, und zuletzt bleibt nach dem Erhitzen bis auf 100°—105° von der gelben Substanz nur Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid in Form einer ziemlich dicken orangen Flüssigkeit nach, bei deren Zersetzung durch Wasser man nicnt einmal Spuren von Triisopropylbenzol, sondern schnell verharzende Kohlenwasserstoffe erhält. Ich habe hier nur das Wesentliche des Umwandlungsprozesses der Fermente dargelegt und bin nicht auf Einzelheiten eingegangen, weil die Frage über das Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid in einer besonderen Abhandlung behandelt werden wird.[1])

[1]) Ich kann nicht umhin, mich hier bei der Bedeutung der behandelten Erscheinungen, d. h. der Umwandlung der einen Fermente in andere, für synthetische Prozesse aufzuhalten. Wenn ein gewisser synthetischer Prozeß, z. B. die Substitution von Wasserstoff im Benzol durch Isopropyl unter dem Einfluß des entstandenen Ferments $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ bei niedriger Temperatur seinen Anfang genommen hat, und man, um die Reaktion zu beschleunigen, die Mischung des Ferments mit einem Überschuß von Benzol und Isopropylchlorid erhitzt, so bleibt die Reaktion, trotz der durch das Erhitzen bedingten Zersetzung des Isopropylferments, nicht stehen, weil das unbeständige Isopropylferment

Was die Menge des aus der gelben Substanz asgeschiedenen Chlorwasserstoffes anbetrifft, so liegt folgender Versuch vor.

In einem mit angeschliffenem Gasableitungsrohr versehenen, mit zwei kleinen, mit Wasser gefüllten Waschapparaten verbundenen Probierglase wurden im Paraffinbade 4,195 g der gelben Substanz erhitzt. Die Gase, die durch das Wasser hindurchgegangen und von demselben nicht absorbiert waren, wurden über Wasser in kalibrierten Zylindern aufgefangen. Schon beim Erhitzen bis 60°—70° treten die oben beschriebenen

---

sich in ein beständigeres Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid umwandelt, welches ja auch fermentierende Eigenschaften besitzt, und welches, sich im Verlauf der Reaktion komplizierend, immer größere Beständigkeit der Temperatur gegenüber erlangt. Diesen Umwandlungsprozeß der Fermente, welcher sich bei den Butyl- und Amylverbindungen mit noch größerer Leichtigkeit vollzieht, und vielleicht auch in der organischen Natur bei den Enzymen stattfindet, beobachtet man sehr deutlich bei der Reaktion von geringen Mengen von Aluminiumchlorid auf eine verhältnismäßig große Menge einer Mischung von Benzol und Isopropylchlorid, die z. B. im Verhältnis von 1 zu 3 Mol. gemischt sind, d. h. bei der Darstellungsweise von großen Mengen Triisopropylbenzol. Beim Übergießen von Aluminiumchlorid (ca. 1 g) mit ca. 30 g einer Mischung von Benzol und Isopropylchlorid verläuft die Reaktion anfangs sehr lebhaft, und man kann leicht Anzeichen der Entstehung der gelben Substanz wahrnehmen. Wenn man darauf, infolge der verlangsamten Reaktion (die reagierenden Substanzen werden durch das entstehende Produkt verdünnt) erhitzt, so bildet sich eine flüssige, schwach gefärbte untere Schicht, welche hauptsächlich aus der Verbindung

$$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3\,6\,C_6H_6$$

besteht. Es bleibt kein Aluminiumchlorid im unverbundenen Zustande. Bei weiterem Erhitzen bis zum Sieden, zwecks schnellerer Einführung des nachgebliebenen Benzols und Isopropylchlorids in die Reaktion, färbt sich die untere Schicht, verdickt sich und verwandelt sich zuletzt in eine harzige, an den Wänden des Kolbens haftende Masse. Das ist durch Nebenreaktionen (Einwirkung von Isopropylchlorid) stark kompliziertes Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid. Der synthetische Prozeß geht unterdessen schnell zu Ende. Man braucht nur von dem harzigen Rückstande die klare, aus Kohlenwasserstoffen bestehende Flüssigkeit abzugießen und zu destillieren, um sich zu überzeugen, daß dieselbe in ihrer Hauptmasse aus Triisopropylbenzol besteht, welches jedoch bei weitem nicht so rein ist, wie das aus der gelben Substanz gewonnene. In solchen Fällen darf man niemals, wie das jetzt geschieht, die ganze Flüssigkeit durch Wasser oder Eis zersetzen, weil die dabei gewonnene Verbindung unnützerweise durch Zersetzungsprodukte des Kohlenwasserstoffaluminiumchlorids verunreinigt wird.

Erscheinungen ein, d. h. die Substanz schmilzt, teilt sich in zwei Schichten und scheidet Chlorwasserstoff mit einer geringen Beimischung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus. Die Menge der letzteren vermehrte sich bei weiterer Steigerung der Temperatur bis 95°—105°. Nach dem Erhitzen bei dieser Temperatur im Verlauf von zwei Stunden verlangsamte sich die Entwicklung von Gasen (im ganzen gegen 300 ccm) bis zu dem Grade, daß man die Zersetzung als beendet ansehen konnte. Durch den Apparat wurde ein Strom trockner Kohlensäure geleitet, und im Wasser der Absorptionsapparate wurde Chlorwasserstoff bestimmt.

Beim Titrieren mit Silberlösung wurden 0,199 g Chlor gefunden, was 0,2046 g Chlorwasserstoff entspricht, d. h. vom letzteren wurden in der Substanz 4,87 % gefunden. Nach der Formel

$$Al_2Cl_6[C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3]_2HCl$$

berechnet, enthält die Verbindung 5,13 % HCl.

In dem Probierglase blieb nach dem Erhitzen ein dickflüssiges, dunkeloranges Produkt zurück (Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid), in welchem auf 0,0808 g Substanz 0,03412 g Cl, d. h. 42,2 % gefunden wurden. Nach dem Durchwaschen mit Petroläther war der Chlorgehalt der Substanz fast gar nicht höher geworden (gefunden wurden 43,3 %). Beim Zersetzen durch Wasser wurden außerordentlich leicht verharzende Kohlenwasserstoffe gewonnen. Bei der Einwirkung von Benzol auf nicht mit Petroläther gewaschenes Produkt wurden von 0,245 g Substanz 0,228 g Benzol gebunden, d. h. die Verbindung enthielt 48,2 % Benzol (eine hohe Addition).[1])

Das eben angeführte Faktum des Entweichens von Chlorwasserstoff beim Erhitzen der gelben Substanz gab den Anlaß, die Synthese der letzteren ohne Beteiligung von Isopropylchlorid auszuführen, und direkt Chlorwasserstoff in die Reaktion einzuführen. Wenn man zu $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_6$ (Darstellung s. o.) eine dem Molekulargewicht entsprechende Menge Triisopropylbenzol (233°—236°) hinzutut und in die Mischung unter Abkühlung bis — 10° Chlorwasserstoff leitet, so reagiert

[1]) Wenn man nicht die gelbe Substanz, sondern das Isopropylferment $Al_2Cl_5C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ dem Erhitzen unterwirft, so findet auch eine Umwandlung in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid statt, aber in ein weniger kompliziertes, sich mehr der Formel $Al_2Cl_6C_9H_{12}$ näherndes. In 0,1476 g des Rückstandes nach dem Erhitzen wurden 0,07557 g Cl, d. h. 51,2 % Cl gefunden. Von 0,44 g Substanz wurden 0,49 g Benzol, d. h. 52,6 % Benzol gebunden.

das letztere heftig und es entsteht die von Benzol durchtränkte gelbe Substanz.

Nach mehrmaligem Auspressen gaben 0,113 g Substanz 0,0389 g Chlor, d. h. 34,4 %.

$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl$ enthält 34,9 % Chlor.

Leicht entsteht die gelbe Substanz, wenn man zum Isopropylferment $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ eine molekulare Menge Diisopropylbenzol (200°—206°) und darauf die berechnete Menge von Isopropylchlorid hinzutut. Hierbei entwickelt sich kein Chlorwasserstoff, aber bei Einwirkung von Wasser entsteht Triisopropylbenzol. Es wurde auch der Versuch gemacht, die gelbe Substanz direkt aus Aluminiumchlorid, Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff darzustellen. Wenn man in eine Mischung von Al_2Cl_6 und $2\,C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ Chlorwasserstoff hinein leitet, so nimmt die Reaktion wohl in der erwarteten Richtung ihren Anfang, bleibt aber bald stehen, weil die Oberfläche der Aluminiumchloridstückchen von der entstehenden, sich zu Triisopropylbenzol vollständig indifferent verhaltenden Verbindung bedeckt wird (s. weiter unten). Dem kann man abhelfen, indem man zu der Mischung einige Tropfen Benzol hinzutut, welches die gelbe Substanz in flüssige Verbindungen überführt, wie weiter unten erläutert wird. Wenn man darauf unter beständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff die Mischung sorgfältig durchmengt, so verwandelt sie sich bald in die gelbe Substanz. Da aber bei dieser Methode es doch leicht vorkommen kann, daß ein Teil des Aluminiumchlorids nicht mitreagiert, so schmilzt man die gelbe Substanz bei 60°—70°, gießt die beiden entstandenen Schichten in ein anderes Röhrchen ab und leitet unter starker Abkühlung Chlorwasserstoff hindurch.

In dem auf diese Weise bearbeiteten Produkt fanden sich nach dem Auspressen in 0,1586 g Substanz 0,0564 g Cl, d. h. 35,5 % anstatt der theoretischen 34,9 %.

0,4015 g Substanz ergaben 0,0559 g Al_2O_3, d. h. 7,3 % Al, anstatt 7,5 %.

Wenn man zu der soeben angeführten Methode aus dem charakteristischen Magnesiumsalz der entsprechenden Sulfonsäure gewonnenes Triisopropylbenzol nimmt, so ist, im Vergleich mit anderen Fällen, die Reinheit der dargestellten

Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl$ am besten garantiert.[1])

Ich gehe endlich zu der Einwirkung von Benzol auf die untersuchte Substanz über. Die Hauptrichtung der Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Al_2Cl_6 2[C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3]HCl + 6C_6H_6 =$$
$$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3 6C_6H_6 + C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3 + HCl.$$

Folglich entsteht aus der aus dem Ferment gewonnenen gelben Substanz wiederum das Ferment, während der Chlorwasserstoff und der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff frei werden.[2])

Die Einzelheiten der Reaktion bestehen in folgendem: Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Zersetzung der gelben Substanz durch Benzol hängt vom quantitativen Verhältnis dieser Substanzen ab. Bei geringen Mengen von Benzol bleibt ein Teil der gelben Substanz unzersetzt; je mehr Benzol man jedoch nimmt, um so schneller verläuft beim Schütteln desselben mit der gelben Substanz die Zersetzung der letzteren. Hierbei wird die ganze Masse flüssig und scheidet sich in zwei Schichten. Die obere Schicht besteht aus Benzol und aus in demselben gelösten Kohlenwasserstoffen; die untere Schicht besteht als der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3 6C_6H_6$. Aus 17,3 g der gelben Substanz wurde eine untere, mit Benzol vollständig ausgewaschene Schicht von 23 g gewonnen; nach der oben angeführten Gleichung mußte man 22,8 g erwarten.

0,2736 g Substanz ergaben 0,0616 g Chlor, d. h. 22,5 % Cl.
$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3 6C_6H_6$ enthält 22,68 % Cl.

---

[1]) Es ist nicht gelungen, die gelbe Substanz und ihr ähnliche, weiter unten erwähnte Verbindungen aus irgend einem Lösungsmittel umzukristallisieren. Die Berührung dieser Substanzen mit solchen, welche einen ihrer nächsten Komponenten lösen, ruft sofort die Dissoziation der ersteren hervor: aber gerade hierin liegt die Bedeutung der gelben Substanz und ihrer Analogen für die Theorie der Reaktionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

[2]) Auf analoge Weise reagieren auch Toluol, Äthylbenzol, Propylbenzol; Cymol reagiert langsamer; Triisopropylbenzol wirkt überhaupt nicht auf die gelbe Substanz ein, wodurch es sich auch erklärt, daß die Reaktion bei der Bildung der letzteren aus Aluminiumchlorid, Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff stehen bleibt.

Beim Waschen mit Petroläther spaltet sich das Benzol ab und bleibt das Isopropylferment $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ zurück.

0,2179 g ergaben 0,1016 g Cl = 46,6 % Cl. Die Theorie erfordert 45,22 % Cl.

Bei der Zersetzung mit Wasser ergab die Verbindung Triisopropylbenzol, was durch die Darstellung der Sulfonsäure und die Gewinnung des bekannten schwer löslichen Magnesiumsalzes derselben bewiesen wurde. In der oberen Schicht, d. h. in dem Überschuß des Benzols, der nicht in die untere Schicht übergegangen, und in dem Benzol, mit welchem die untere Schicht ausgewaschen war, wurde nur sehr wenig Triisopropylbenzol gefunden, aber hauptsächlich Isopropylbenzol. Dieses Resultat, welches auf den ersten Blick in scheinbarem Widerspruch damit steht, daß man bei der Einwirkung von Wasser auf die gelbe Substanz fast ausschließlich Triisopropylbenzol gewinnt, läßt sich durch eine Nebenreaktion erklären, nämlich durch die zersetzende Wirkung des im Benzol und in der unteren Schicht in Lösung gebliebenen Chlorwasserstoffes auf Triisopropylbenzol in Gegenwart des Isopropylferments $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$. Aus Benzol und Triisopropylbenzol entsteht hierbei Isopropylbenzol: $C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3 + 2\,C_6H_6 = 3\,C_6H_5[(CH_3)_2CH]$. Eine analoge Bildung von Benzol aus Äthylbenzol in Gegenwart des Äthylferments $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ ist von mir schon in der ersten Abhandlung vermerkt worden.[1])

Der oben angeführte Fall der Entstehung einer bestimmten Verbindung von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoff, die leicht dissoziiert, gibt einen Anhaltspunkt für die Erklärung der Ursachen einer synthetischen Reaktion in Gegenwart von Aluminiumchlorid. In der Tat, wenn die Bildung von Aluminiumchloridfermenten, z. B. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ oder $Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3$ ganz gesetzmäßig und verständlich ist, weil sie unter Wärmeentwicklung aus den zu ihrer Darstellung genommenen Ingredientien entstehen, so wird ihre weitere Rolle bei der Synthese durch das Faktum beleuchtet, daß sie ihrerseits exothermisch Verbindungen mit Chlorwasserstoff und denjenigen Kohlenwasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 280.

stoffen eingehen, welche das Endziel der Synthese bilden. Die Synthese, d. h. die Entstehung der höheren Homologen des Benzols aus dem letzteren mittels Zersetzung von Alkylchloriden unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff, wird folglich dadurch hervorgerufen, daß die Aluminiumchloridfermente gleichzeitig mit Chlorwasserstoff und den Homologen des Benzols Verbindungen eingehen. Diese Doppeleigenschaft der Aluminiumchloridfermente ruft hervor und stimuliert den Verlauf des Prozesses in der angegebenen Richtung. Die Wiederholung des Prozesses wird durch die Fähigkeit der betr. Verbindungen, zu dissoziieren und folglich durch Einführung von neuen Mengen des Generators von neuem zu entstehen, bedingt. Bei der weiteren Darlegung wird darauf hingewiesen werden, daß die behandelte Erscheinung keine zufällige ist, sondern eine weite Verbreitung und allgemeine Bedeutung hat.

Zu allererst richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Äthylreihe: finden sich in dieser Reihe Verbindungen und Erscheinungen, die den soeben dargelegten analog sind? Obgleich ich früher an der Reaktion von Äthylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet habe, habe ich doch nie die Entstehung von Kristallen bemerkt.[1])

Als ich nun die Verbindung des Äthylferments mit einem Molekül Benzol dargestellt hatte, $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_6$, und auf dieselbe mit Äthylchlorid bei -10^0 reagierte, d. h. indem ich bei der Äthylreihe eine der Darstellungsweisen der gelben Substanz anwandte, erhielt ich ebenfalls keine feste Verbindung. Bei einer Abkühlung bis -10^0 verläuft die Reaktion langsam. Bei $+10^0$ verläuft sie rasch, aber wenn man auch sogleich nach der Reaktion das flüssige Produkt bis -10^0 abkühlt, tritt keine Erstarrung ein. Diese Resultate lassen sich damit erklären, daß unter den gegebenen Bedingungen das Äthylchlorid hauptsächlich mit dem Äthylferment reagiert. Nichts

[1]) Natürlich ist das Erscheinen der Chlorwasserstoffverbindungen in festem Zustande nicht wesentlich. Die behandelten analogen Chlorwasserstoffverbindungen können auch flüssig sein, wie aus der weiteren Darlegung ersichtlich sein wird. Doch sind feste Chlorwasserstoffverbindungen für die Sache beweiskräftiger, als die weniger bestimmten, Chlorwasserstoff lösenden flüssigen Verbindungen.

destoweniger existiert die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_3(C_2H_5)_3HCl$, und es ist mir gelungen, dieselbe durch Synthese aus Aluminiumchlorid, Triäthylbenzol und Chlorwasserstoff zu gewinnen. Wenn man durch die Mischung von Triäthylbenzol (215°—218°) mit sehr fein zerkleinertem und gesiebtem Aluminiumchlorid, die in einem der Formel entsprechenden Mengenverhältnis hergestellt ist, bei — 10° Chlorwasserstoff hindurchleitet, so erstarrt das Ganze zu einer gelben kristallinischen Masse.

Nach dem Auspressen bei — 10° im Röhrchen mittels getrockneten Filtrierpapiers ergaben 0,1559 g Substanz 0,061846 g Cl, d. h. 39,6 %.

0,5157 g Subtanz ergaben 0,0853 g Al_2O_3, d. h. 8,7 % Al.

Nach der oben angeführten Formel berechnet man 39,6 % Cl und 8,6 % Al.

Ich füge hinzu, daß der nach der Reaktion mit Wasser ausgeschiedene Kohlenwasserstoff bei 214°—218° siedete.

Man kann die Entstehung derselben Verbindung, und zwar in Form von großen Kristallen, erreichen, wenn man Chlorwasserstoff durch eine Mischung von destilliertem Äthylferment $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ und Triäthylbenzol $C_6H_3(C_2H_5)_3$ (215°—218°) bei — 8° hindurchleitet. Der Chlorwasserstoff reagiert hierbei sehr energisch.

In einem der Versuche wurden 2,149 g destilliertes Ferment $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ und 0,811 g Triäthylbenzol (214°—218°) genommen. Chlorwasserstoff wurde unter häufigem Umrühren bei — 8° so lange durchgeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. Es erwies sich, daß die letztere 0,183 g betrug. Das entspricht einem Gehalt von 5,8 % HCl in dem gewonnenen Produkt. In 0,1911 g Substanz wurden 0,07432 g Cl, d. h. 38,8 % gefunden. $Al_2Cl_6 2[C_6H_3(C_2H_5)_3]HCl$ enthält 39,6 % Cl und 5,8 % HCl. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz ungefähr bei 50°, wobei sie Chlorwasserstoff ausscheidet. Diese Ausscheidung vollzieht sich jedoch schwerer, als bei der entsprechenden Isopropylverbindung $Al_2Cl_6 2[C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3]HCl$, weil im letzteren Falle die sich ausscheidenden gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe die Abspaltung des Chlorwasserstoffes sehr erleichtern. In einem Überschuß von Benzol löst sich das Aluminiumchlorid-Ditriäthylbenzolhydrochlorat leicht unter Bildung zweier Schichten. Die mit Petroläther ausgewaschene untere Schicht hinterließ das Äthylferment $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$.

Mittels derselben synthetischen Methoden kann man auch gemischte Äthyl-isopropylverbindungen darstellen, z. B. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3HCl$. Wenn man zu destilliertem Äthylferment $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ eine nach der Formel

berechnete Menge Triisopropylbenzol (234°—236°) hinzutut und diese Mischung schüttelt, so vermischen sich die Schichten nicht. Das Äthylferment kann sich ohne Beihilfe von Chlorwasserstoff nur mit einem Teil des genommenen Triisopropylbenzols verbinden, und zwar zu einer flüssigen Verbindung. Wenn man jedoch unter Abkühlung bis — 10° durch die Mischung Chlorwasserstoff hindurchleitet, so verwandelt sich alles in eine gelbe kristallinische Substanz.

Unter Abkühlung ausgepreßt, ergaben 0,1685 g Substanz 0,06182 g Cl, d. h. 36,8 % Cl. Die Theorie erfordert 37,1 % Cl.

Eine Verbindung derselben Zusammensetzung kann auch durch Einwirkung von Isopropylchlorid auf die Verbindung des Äthylferments mit einem Molekül Benzol dargestellt werden.

Die Untersuchung der den oben angeführten entsprechenden Butylverbindungen habe ich noch nicht beendet, aber die bis jetzt gewonnenen Daten weisen deutlich darauf hin, daß sich auch in dieser Reihe dieselben Erscheinungen wiederholen, welche oben für die anderen Reihen beschrieben wurden. Wenn man mit tertiärem Butylchlorid (um zu vermeiden, in den Reaktionsprodukten ein Gemenge von Isomeren zu erhalten, habe ich immer nur tertiäres Butylchlorid verwendet) auf Benzol, unter welchem sich fein zerkleinertes und durchgesiebtes Aluminiumchlorid befindet, reagiert, und wenn die Substanzen in einem der Formel $Al_2Cl_6\,2\,[C_6H_3[(CH_3)_3C]_3]HCl$ entsprechenden Verhältnis genommen sind, so verwandelt sich bei — 10° und unter sorgfältigem Durchrühren das anfänglich flüssige Reaktionsprodukt allmählich in eine gelbe kristallinische Substanz, die dem Aussehen nach den früher beschriebenen gleicht.

Von den anderen Darstellungsmethoden des Aluminiumchlorid-Ditributylbenzolhydrochlorats erwies sich als zweckmäßigste die Synthese desselben aus Aluminiumchlorid, tertiärem Paradibutylbenzol und tertiärem Butylchlorid. Wenn man zu einer innigen Mischung von tertiärem Paradibutylbenzol, welches Bödtker in der letzten Zeit genau studiert hat[1]), und fein zerkleinertem und durchgesiebtem Aluminium-

[1]) Eyvind Bödtker, Bull. Soc. chim. 31, 965. S. auch Verley, Bull. Soc. chim. 19, 67.

chlorid, im Verhältnis von Al_2Cl_6 zu $2C_6H_4(C_4H_9)_2$, unter energischem Durchrühren und Abkühlung bis -10^0 tertiäres Butylchlorid hinzugießt, so entsteht eine kristallinische Verbindung von grellgelber Farbe.

0,1273 g Substanz ergaben 0,03886 g Cl, d. h. 30,5 % Cl; in 0,1581 g Substanz einer anderen Ausbeute wurden 0,049 g Cl, d. h. 31,04 % gefunden; 0,6188 g Substanz ergaben 0,0865 g Al_2O_3, d. h. 7,4 % Al.

Für die endgültige Annahme der Formel $Al_2Cl_6\,2[C_6H_3(C_4H_9)_3]HCl$ (31,2 % Cl und 6,7 % Al) für diese Verbindung ist der Umstand hinderlich, daß bei den Bestimmungen des beim Erhitzen sich ausscheidenden Chlorwasserstoffes immer Zahlen gewonnen wurden, die bedeutend kleiner waren, als die nach der Formel berechneten. Jedoch die Entstehung zweier nicht mischbarer Schichten bei Einwirkung von Wasser auf die Substanz, die leichte Dissoziation der letzteren unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff, ihre Darstellung und ihr Aussehen lassen keinen Zweifel übrig, daß sie mit den anderen ähnlichen, früher beschriebenen Substanzen in eine Reihe gestellt werden muß.

Vorläufige Versuche über die Wirkung von tertiärem Amylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid bei -8^0 haben gezeigt, daß hierbei nur eine flüssige Verbindung entsteht, die jedoch auch Chlorwasserstoff enthält, welcher beim Erhitzen entweicht. Diese Verbindung enthält Diamylbenzol und kann auch dargestellt werden durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Mischung von Aluminiumchlorid und tertiärem Diamylbenzol (265°—270°), im Verhältnis von 1 Mol. zu 2 Mol. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht, indem sie schon bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe ausscheidet und sich in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid umwandelt. Ich werde noch in einer der nächsten Abhandlungen Gelegenheit haben, zu ihr zurückzukehren.

Aus dem oben Dargelegten ist ersichtlich, daß eine Reihe von festen, kristallinischen Verbindungen von Aluminiumchloridfermenten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoff existiert. Alle bis jetzt untersuchten festen

Verbindungen[1]) enthalten dreifach substituierte Derivate des Benzols; es ist möglich, daß sich das als allgemeine Regel erweisen wird. Weniger Grund liegt vor, sich für einen ausschließlich symmetrischen Bau der in den festen Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffe auszusprechen. Es sind sogar Daten vorhanden, die schon jetzt gegen eine solche Verallgemeinerung sprechen. So kann die feste gelbe tertiäre Butylverbindung, von welcher oben die Rede war, aus tertiärem Paradibutylbenzol dargestellt werden und kann folglich kein symmetrisches Tributylbenzol enthalten, wenn nicht während der Reaktion eine Umlagerung stattfindet. Da ich übrigens diese Fragen von keiner besonderen Bedeutung für die gegenwärtige Abhandlung halte, werde ich mich bei ihnen nicht aufhalten, sondern wende mich von neuem zu der Grundeigenschaft der Aluminiumchloridfermente — der Fähigkeit, sich gleichzeitig mit Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoffen verbinden zu können, um auf die Analogie mit der Fähigkeit des Ammoniaks — die Salze von Aminen bei der Einwirkung von Halogenalkylen direkt zu bilden, hinzuweisen.

Wirklich, aus dieser Doppeleigenschaft der Aluminiumchloridfermente entspringt die Möglichkeit solcher Fälle, in denen bei Einwirkung eines Alkylchlorids auf Verbindungen von Aluminiumchloridfermenten mit Kohlenwasserstoffen sich kein Chlorwasserstoff ausscheidet, die Addition des Chlorids jedoch stattfindet und die Synthese sich vollzieht.[2]) Das Faktum der stattgehabten Synthese tritt übrigens erst nach Einwirkung von Wasser auf das Additionsprodukt zutage, bis dahin erscheint der Prozeß als eine Addition des Alkylchlorids zu der Aluminiumchloridverbindung. Durch das angeführte Beispiel, welches augenscheinlich nur einen Einzelfall des allgemeinen,

---

[1]) Hierzu muß man auch die feste Verbindung des Mesitylens mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff rechnen, deren Beschreibung in einer besonderen Abhandlung zusammen mit den Chlorwasserstoff-Aluminiumchloridverbindungen der Methylderivate des Benzols Platz finden wird.

[2]) Ein solcher Fall ist oben bei folgender Reaktion angeführt:

$$Al_2Cl_6C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3 + C_6H_4[(CH_3)_2CH]_2 + (CH_3)_2CHCl = Al_2Cl_6[C_6H_3[(CH_3)_2CH]_3]_2HCl.$$

sich bei Synthesen vollziehenden Prozesses darstellt, wird eine recht enge Analogie zwischen der Bildung der Benzolhomologen nach Friedel und Crafts und dem Darstellungsprozeß der Amine nach Hofmann festgestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Prozessen liegt darin, daß die durch Fermente hervorgerufene Synthese der Benzolhomologen sich wiederholen kann; jedoch die letzte, dem Ganzen zugrunde liegende Ursache der Entstehung der Reaktionen ist in diesem und in jenem Falle ein und dieselbe.

St. Petersburg, 12./25. April, 1905.

Antwort an Herrn Julius Thomsen hinsichtlich seiner Beurteilung (Januar 1905) meiner „Thermochemischen Studien“;

von

Daniel Lagerlöf.[1])

Herrn Thomsens Beurteilung[2]) meiner „Thermochemischen Studien“ wurde schon den 11. Februar veröffentlicht; indessen erhielt ich erst drei Wochen später Kenntnis von derselben.

Das bemerkenswerte bei dieser Beurteilung oder Kritik ist, daß Thomsen vom Kerne der Sache gänzlich absieht. Er stellt eine hypothetische Verbrennungsgleichung (1) für die Kohlenwasserstoffe auf, die indessen als Hypothese unzulässig, weil naturwidrig, ist, und leitet aus derselben eine ganze Reihe von Gleichungen ab, von welchen er, wie von den daraus abgeleiteten Konstanten, wiederholt versichert, daß sie „hypothesenfrei“ sind.

Diese Thomsensche Grundgleichung (1) lautet:

$$f\,CaH_{2b} = ax + 2b.y - \Sigma v.$$

Thomsen sagt nun (S. 164): „In derselben bezeichnet x die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms als Bestandteil einer gasförmigen Verbindung, y diejenige eines an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms, und Σv die Wärmetönung, welche den sämtlichen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen entspricht“.

Und später (S. 167): „Man wird sich erinnern, daß x oder fc die jedem Kohlenstoffatom einer gasförmigen Verbindung entsprechende Verbrennungswärme bezeichnet“.

Aber fc bedeutet ja auch die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatomes, c, also, nach Thomsen, dieselbe Verbrennungswärme (und folglich auch den-

---

[1]) Eingegangen bei der Redaktion am 2. April 1905.

[2]) Dies. Journ. [2] 71, 164—181.

selben Bewegungszustand) des Kohlenstoffatoms im gebundenen wie im isolierten Zustande (!). Hier haben wir nun schon einen Irrtum in den Hypothesen Thomsens. Weshalb geht Herr Thomsen nicht einen Schritt weiter, oder mit anderen Worten: warum zieht er nicht die logische Konsequenz aus seiner Hypothese, daß nämlich auch das im Moleküle des amorphen Kohlenstoffes gebundene Kohlenstoffatom die Verbrennungswärme fc, anstatt fC, habe? Wahrscheinlich, weil der amorphe Kohlenstoff feste Form hat, d. h. nicht eine gasförmige Verbindung von Atomen darstellt. Wie verhält es sich dann mit den nicht gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie dem Dipropyl, dem Dipropargyl, dem Benzol u. a.? Bei ihnen sollte also, nach Thomsen, die Verbrennungswärme der Kohlenstoffatome eine andere als x oder fc, etwa fC, sein? Das wäre ja eine ganz neue und interessante Hypothese zur Erklärung und Berechnung der Aggregationswärmen[1]), welche Hypothese die freilich ziemlich unsichere Regel von Trouton ganz überflüssig machen sollte. Nein, Herr Thomsen, von solchen Hypothesen, welche logisch durchaus unzulässig sind, kann und muß Abstand genommen werden. Und das trifft zu bei einer Hypothese, welche denselben Bewegungszustand der Atome im gebundenen wie im isolierten Zustande voraussetzt. (!)

Als drittes Glied seiner Fundamentalgleichung (1) hat Thomsen $-\Sigma v$ eingesetzt. Die Σv bezeichnet nach Thomsen die positive Wärmetönung, „welche den sämtlichen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen entspricht", ist also mit meiner Σw_{Bw} — bis auf das Vorzeichen — identisch. Diese Σv Thomsens, welche bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffes nach Thomsens Auffassung entwickelt wird, repräsentiert natürlich oft eine bedeutende Wärmemenge. Da dieselbe nicht in irgend welcher Form in der Verbindung magaziniert (latent), sondern nach Thomsen im Gegenteil in die Weite hinausgelassen wird, so müßten wohl also oft höchst beträchtliche Temperatursteigerungen eintreten, wenn es uns überhaupt möglich wäre, die Kohlenwasserstoffe direkt aus Kohlenstoff und Wasserstoff herzustellen. Bei einer so großen

[1]) bezw. der latenten Dampfbildungswärmen.

Bildungswärme würde wohl, scheint es mir, die direkte Verbindung von Kohlen- und Wasserstoff ziemlich leicht vor sich gehen, nachdem die Reaktion einmal durch äußere Energiezufuhr eingeleitet worden wäre, und es scheint, bei Thomsens Voraussetzungen, durchaus nicht verständlich zu sein, weshalb diese Reaktion nur bei den höchsten künstlichen Temperaturen, im elektrischen Flammenbogen (Acetylen) möglich sein soll. Die erforderliche Wärmezufuhr, um die Reaktion einzuleiten und weiter zu führen, würde sogar bei weitem nicht bis auf die Differenz zwischen den erforderlichen Spaltungswärmen der Kohlen- und Wasserstoffmoleküle und der nach Thomsen entwickelten Σv der Kohlenstoffbindungen hinaufgehen können, da die entbundenen Affinitäts- oder Verbindungswärmen der isolierten Kohlen- und Wasserstoffatome die Reaktion höchst wesentlich unterstützen sollten.

Ich habe mit dieser Diskussion die Aufmerksamkeit nur darauf lenken wollen, daß Thomsens Annahme exothermischer Kohlenstoffbindungen nicht richtig sein kann. Woher stammt übrigens nach Thomsens Ansicht jene bei der Bildung der Verbindung entwickelte Kohlenbindungsenergie? Wenn aus der Bewegungs- oder Wärmeenergie der isolierten Kohlenstoffatome, wie kann dann diese Energie ($ax = a.fc$) dieselbe bleiben nach wie vor dem Verlust der Energie Σv? Herr Thomsen ist mir die Antwort auf diese Fragen schuldig.

Nun ist es, meiner Meinung nach, in der Regel ganz zwecklos, eine ganze Reihe von Geichungen, aus zwei diametral entgegengesetzten Hypothesen abgeleitet, unter sich zu vergleichen. Es wird nur den Leser ermüden, ohne im allgemeinen die erwünschte Entscheidung, welche Hypothese die richtigere sei, herbeizuführen. Eine Übereinstimmung von zwei solchen, aus entgegengesetzten Hypothesen abgeleiteten Gleichungen ist ja durchaus nicht zu erwarten, und dieselbe würde nichts anderes beweisen, als daß einer- oder beiderseits entweder die Rechnungen unrichtig ausgeführt oder einige neue Hypothesen inzwischen aufgestellt bezw. angewandt worden sind, durch welche die Konsequenzen der ersten Hypothesen aufgehoben würden. Es scheint mir das einzig Vernünftige zu sein, durch

eine eingehende Diskussion des Kernes der Sache, d. h. der betreffenden Hypothesen selbst und ihrer nächsten Konsequenzen, der Wahrheit näher zu kommen.

Da sich indessen Thomsen auf eine eingehende Diskussion des Wesentlichen der Streitfrage offenbar nicht einlassen will, sondern den erstgenannten Weg vorgezogen hat, so werde ich ihm folgen, indem ich hier unten einige seiner Ableitungen und Vergleichungen näher betrachten, d. h. eine „Beurteilung" meinerseits vornehmen werde.

Aus seiner hypothetischen Grundgleichung (1) in Verbindung mit seinen Gleichungen

$$\Sigma v = p_1 . v_1 + p_2 . v_2 + p_3 . v_3$$

und

$$(2a - b) = p_1 + 2p_2 + 3p_3,$$

worin $(2a - b)$ die Anzahl sämtlicher und p_1, p_2, p_3 die Anzahl der verschiedenen Kohlenstoffbindungen bezeichnen, leitet Thomsen (S. 165) die Verbrennungsgleichung:

$$f C_a H_{2b} = a . A + b . B + p_2 . P_2 + p_3 . P_3 \qquad (4)$$

ab, und berechnet dann mit Hilfe seiner experimentellen Daten die numerischen Werte der Konstanten: $A = x - 2v_1$, $B = 2y + v_1$, $P_2 = 2v_1 - v_2$ und $P_3 = 3v_1 - v_3$. So erhält er, aus der Verbrennungswärme der fünf ersten Glieder seiner Paraffine, nach der Gleichung ($p_2 = 0$, $p_3 = 0$):

$$f C_a H_{2b} = a . A + b . B \qquad (5)$$

die Werte: $A = 105{,}92$, $B = 52{,}40$ Kal., aus den Daten dreier Olefine und des Diallyles, nach der Gleichung:

$$(p_3 = 0): f C_a H_{2b} = a . 105{,}92 + b . 52{,}40 + p_2 . P_2,$$

den Wert: $P_2 = {}^1/_{p_2} [f C_a H_{2b} - (a . 105{,}92 + b . 52{,}40)] = +16{,}15$ und schließlich aus der Verbrennungswärme zweier Acetylene und des Dipropargyles, nach der Gleichung

$$(p_2 = 0): f C_a H_{2b} = a . 105{,}92 + b . 52{,}40 + p_3 . P_3,$$

den Wert: $P_3 = {}^1/_{p_3} [f C_a H_{2b} - (a . 105{,}92 + b . 52{,}40)] = +44{,}37$ Kal. Mit Anwendung der in dieser Weise, aus wenigen Daten jeder Reihe gesondert berechneten, empirischen Werte der Konstanten stellt Thomsen eine vermeintlich allgemeine Gleichung für die Berechnung der Verbrennungswärmen sämtlicher Kohlenwasserstoffe:

Ber. $fC_aH_{2b} = a.105{,}92 + b.52{,}40 + p_2.16{,}15 + p_3.44{,}37$ (7)

auf, und berechnet nun umgekehrt — man bemerke dieses! — auf Grund dieser gefundenen, empirischen Werte der Konstanten, die er als allgemein giltig zu halten scheint, die Verbrennungswärmen der nämlichen Kohlenwasserstoffe, deren beobachtete Verbrennungswärme die Unterlage der Berechnung der Konstanten war. Diese berechneten Daten der Verbrennungswärme stellt er dann in einer Tabelle mit den experimentellen Daten zusammen (S. 166), und es scheint ihn sehr zu freuen, daß der Unterschied zwischen Versuch und Berechnung nicht allzu groß ist (höchstens 0,97 Kal.), ja in einigen Fällen sogar sehr klein ist (0,05 Kal.). Dagegen ist an und für sich nichts einzuwenden; man konstatiert doch oft in derselben Weise, daß die gefundenen Wurzeln der gelösten Gleichungen auch die richtigen Wurzeln seien. Die ziemlich gute Übereinstimmung überzeugt uns also von der glücklichen Lösung eines Systemes von zwei Gleichungen ersten Grades mit zwei unbekannten Größen und zweier einzelnen Gleichungen auch ersten Grades mit je einer unbekannten Größe. Und weiter zeigt uns die Tabelle, daß die einzelnen Glieder jeder Reihe unter sich ziemlich vergleichbar sind. Aber etwas mehr kann und soll diese Tabelle nicht beweisen.

So z. B. beweist sie nicht, daß die Glieder einer Reihe mit den Gliedern einer anderen Reihe gut vergleichbar wären oder überhaupt richtige absolute Werte hätten, und sie beweist auch nicht, daß die in dieser Weise abgeleiteten Konstanten eine allgemeine Anwendung hätten, bezw., daß die Gleichung (7) eine allgemeine und richtige Gleichung für die Berechnung der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe darstelle. Indessen schreibt Thomsen gleich nach der Tabelle (S. 166):

„Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten ist im höchsten Grade befriedigend und bestätigt die allgemeine Anwendbarkeit (!) der aus der Formel (4) folgenden Konstanten, zugleich aber auch, daß meine numerischen Bestimmungen überall eine etwa gleich große Genauigkeit besitzen (!) und deshalb auch unter sich vergleich-

bar sind (!), was von der größten Wichtigkeit ist, wenn die Unterschiede zwischen den numerischen Daten die Grundlage einer Untersuchung über gemeinschaftliche Konstanten bilden sollen."

Angenommen nun, daß Thomsens beobachtete Verbrennungswärmen der Olefine sämtlich um dieselbe Größe, etwa α Kal., und diejenigen der Acetylene sämtlich um dieselbe Größe, etwa β Kal., zu niedrig wären. Der Gleichung (7) nach würde man dann, wenn die richtigen (also die korrigierten) experimentellen Werte der Verbrennungswärme zur Anwendung kommen, für P_2 und P_3 die geänderten Werte P'_2 und P'_3, erhalten, nämlich:

Aus den Daten für die Olefine ($p_2 = 1$, $p_3 = 0$):

$$P_2 = f C_a H_{2b} + \alpha - (a.105{,}92 + b.52{,}40) = (P_2 + \alpha) \text{ Kal.}$$

Aus den Daten für die Acetylene ($p_3 = 1$, $p_2 = 0$):

$$P'_3 = f C_a H_{2b} + \beta - (a.105{,}92 + b.52{,}40) = (P_3 + \beta) \text{ Kal.}$$

Die Gleichung (7) würde dann die folgende Form erhalten:

$$\text{Korr. ber. } f C_a H_{2b} = a.105{,}92 + b.52{,}40 + p_2(16{,}15 + \alpha) + p_3(44{,}37 + \beta) \quad (7')$$

und die korrigierten ber. f würden also sein:

für die Olefine:

$$\text{Korr. ber. } f C_a H_{2b} = (a.105{,}92 + b.52{,}40 + 16{,}15) + \alpha = \text{Ber. } f C_a H_{2b} + \alpha;$$

für die Acetylene:

$$\text{Korr. ber. } f C_a H_{2b} = (a.105{,}92 + b.52{,}40 + 44{,}37) + \beta = \text{Ber. } f C_a H_{2b} + \beta.$$

Und also die Unterschiede: Versuch — Berechnung:

für die Olefine:

$$(\text{Exp. } f + \alpha) - (\text{Ber. } f + \alpha) = \text{Exp. } f - \text{Ber. } f$$

für die Acetylene:

$$(\text{Exp. } f + \beta) - (\text{Ber. } f + \beta) = \text{Exp. } f - \text{Ber. } f$$

d. h eine nach dieser letzten Gleichung (7') in derselben Weise — wie aus der Gleichung (7) — ausgerechnete und aufgestellte Tabelle, mit ganz anderen Werten der ber. f und der exp. f der Olefine und der Acetylene (nämlich beide um α bezw. β Kal. größer), würde dann genau dieselben Unterschiede zwischen Versuch und Berechnung wie Thomsens Tabelle aufzuweisen haben; sie würde also Herrn Thomsen dieselbe Freude nochmals bereiten, und sie

würde in seinen Händen ebenso beweiskräftig wie die erste Tabelle sein! Wenn sogar die angenommenen Fehler, α und β, bis auf Hunderte von Kalorien hinaufgingen, so würden doch die genannten Unterschiede der Tabelle genau dieselben werden und also bestätigen, daß Thomsens numerische Bestimmungen „überall eine etwa gleich große Genauigkeit besitzen (!) und deshalb auch unter sich vergleichbar sind“ (!) usw. usw.

Nun habe ich in meinen „Thermochemischen Studien“ in ausführlicher Weise mehrmals nachgewiesen, das letzte Mal mit Hilfe der korrigierten experimentellen, äquivalenten Bildungswärme

$$\left[\begin{matrix} C_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, H_n\Big]^{1)},$$

daß Thomsens Verbrennungswärmen der Olefine im Mittel um etwa 7 Kal., der Acetylene im Mittel um etwa 5,8 Kal. tatsächlich zu niedrig sind, während von den entsprechenden Fehlern bei Berthelots Beobachtungen keiner den Betrag von 0,5 Kal. oder ein Zehntel Prozent der berechneten Verbrennungswärme erreicht (!).

Die von Thomsen abgeleiteten Konstanten P_2 und P_3 sollen also in der Tat etwa die Werte: 23,15 und 50,17 Kal. anstatt 16,15 bezw. 44,37 Kal. haben. Was wird man also von Thomsens Ableitungen und Schlußfolgerungen, von seinen Beweisen usw. denken, wenn er betr. der erwähnten Gleichung (4) hier oben und seiner Gleichung (11) für die Bildungswärme:

$$(C_a, H_{2b}) = a\,[(C, O_2) - A] + b\,[(H_2, O) - B] - p_2 \cdot P_2 - p_3 \cdot P_3$$

nochmals sagt (S. 170):

„Die vier in den beiden Gleichungen enthaltenen Konstanten sind alle auf exaktem Wege aus der experimentellen Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe abgeleitet und sind völlig hypothesenfrei (!). Die große Übereinstimmung (!) zwischen den Versuchsresultaten und den aus den Formeln

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 557 (1904).

berechneten Werten bürgt für die Genauigkeit (!) der Konstanten"?

Gegen Thomsens Versuch, für die vermeintlich sicherere Feststellung der Werte der Konstanten A und B der Gleichung (5) die exp. Daten der Verbrennungswärmen der aromatischen Verbindungen in Vergleichung zu ziehen (S. 167), will ich nur bemerken, daß die Konstitution der aromatischen Verbindungen vorläufig unbekannt ist, da weder Kékulés Benzolformel noch Thomsens Annahme von neun einfachen und gleichwertigen, exothermischen Kohlenstoffbindungen im Benzolkerne richtig sein können. Die erstere kann die große Stabilität des Benzolkernes in keiner Weise erklären, Thomsens Konstitution aber läßt den sogenannten negativen Charakter des Benzolkernes vollständig unerklärt.

Für die Berechnung der Bildungswärme einer Verbindung, deren Verbrennungswärme bekannt ist, gilt der allgemein anerkannte thermochemische Satz:

Die Bildungswärme einer Verbindung ist gleich der Summe der Verbrennungswärmen der Bestandteile, vermindert um die Verbrennungswärme der Verbindung.

Dieser Satz wird von Thomsen (S. 169) durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(C_a, H_{2b}) + f C_a H_{2b} = a.(C, O_2) + b.(H_2, O), \qquad (9)$$

oder mit Thomsens Worten:

„Wenn die Verbindung $C_a H_{2b}$ aus a Atomgewichten Kohlenstoff und b Molekülen Wasserstoff gebildet wird, ... dann ist die Summe der Wärmetönung der Bildung und der Verbrennung gleich der Summe der Wärmetönung der direkten Verbrennung von a Atomgewichten Kohlenstoff und von b Molekülen Wasserstoff."

Man findet hier eine Probe der bisweilen diplomatischen Schreibart Thomsens. Wie geschickt hat doch Thomsen

es vermieden, von Atomen Kohlenstoff zu sprechen. Er spricht nur von a Atomgewichten Kohlenstoff und von b Molekülen Wasserstoff, weil der Begriff: Atomgewicht eine Entscheidung betr. des Eergiezustandes des Kohlenstoffatomes nicht notwendig macht. Es hätte die einfachste Konsequenz fordern sollen, daß Thomsen, anstatt (C, O_2) oder fC, das Glied (c, O_2) oder fc in seine Gleichung (9) hier oben eingesetzt hätte, da fc, nicht fC, ein Glied der Gleichung (1) der Verbrennungswärme Thomsens ist. - Lautet doch der oben zitierte Satz:

„Die Bildungswärme einer Verbindung ist gleich der Summe der Verbrennungswärmen der Bestandteile" usw.,

und c, nicht C, ist nach Thomsen ein Bestandteil der Kohlenwasserstoffe.

Aber, bei einer solchen von mir geforderten Konsequenz, was für unsinnige numerischen Werte würden dann nicht die molekularen Bildungswärmen Thomsens bekommen! Ich gebe zu: Wenn Thomsen auch weiterhin an dem Glied $a.fc$, anstatt $a.fC$, in der Gleichung (1) der Verbrennungswärme festhält, dann ist auch diese von ihm gemachte Inkonsequenz unbedingt notwendig. Ob sie aber auch zulässig wäre, das kann offenbar nicht in Frage kommen!

Man beachte übrigens in diesem Zusammenhange die Worte Thomsens (S. 169) bei dem Versuche, den Leser zu überzeugen:

„Wenn (C, O_2) gleich der Verbrennungswärme eines Atomgewichts amorphen Kohlenstoffs ist, und dieselbe gleich 96,96 Kal. gesetzt wird, dann bezieht die Wärmetönung (C_a, H_{2b}) sich ebenfalls (!?) auf die Bildung der gasförmigen Verbindung aus amorphem Kohlenstoff (mit der Verbrennungswärme 96,96 Kal.) und gasförmigem Wasserstoff usw."

Man bemerke hier dieses sonderbare: „ebenfalls" sowie die ausgeprägte Naivität des ganzen Satzes!

Der schon sehr in Anspruch genommene Raum erlaubt mir nicht, auf eine übrigens sehr lockende Diskussion über die von Thomsen (S. 171) abgeleiteten Wärmewerte der Bildungswärmen der Kohlenstoffbindungen:

$$v_1 = +14{,}71 \text{ Kal.}, \quad v_2 = +13{,}27 \text{ Kal. und } v_3 = \text{Null}$$

einzugehen. Vielleicht wird sich künftig eine passende Gelegenheit dazu darbieten. Diese Zahlenwerte sowie ihre Vorzeichen tragen jedenfalls in sich selbst den Sturz von Thomsens sogenannter Theorie.

In der Abteilung II: Beurteilung der Resultate meiner „Thermochemischen Studien" vergleicht Thomsen (S. 174) den von ihm abgeleiteten Ausdruck für die Bildungswärme (C_a, H_{2b}) mit meiner Fundamentalgleichung, indem er sagt:

„Wenn aus .... eliminirt wird, erhält man

$$(C_a, H_{2b}) = (a - b/2)\,[(C, O_2) - x] + b/2\,(C, H_4) + \Sigma v, \qquad (14)$$

welche Gleichung mit der von Lagerlöf aufgestellten Fundamentalgleichung

$$(C_a, H_{2b}) = b/2\,(C, H_4) + \Sigma v$$

identisch sein sollte; es fehlt aber in derselben das Glied

$$(a - b/2)\,[(C, O_2) - x]."$$

Jawohl! Dieses Glied fehlt — glücklicherweise!

(C, O_2) ist $< x$, das Glied also < 0, da $(a - b/2)$ für alle Kohlenwasserstoffe (ausgenommen Methan) > 0 ist. Thomsen hat also in seinem Ausdrucke für die Bildungswärme ein negatives Glied, ungeachtet — Thomsens Ansichten nach — sowohl die Bindungen $C-H$ als die gegenseitigen Kohlenstoffbindungen nur positive Bildungswärme haben, d. h. exothermischer Natur sind.

Woher stammt nun dieses merkwürdige negative, d. h. endothermische Glied der Bildungswärme (C_a, H_{2b}) Thomsens? Zweifellos aus der unrichtigen Fundamentalhypothese. Thomsen ist von der Annahme ausgegangen (S. 164), daß

$$f\,C_a H_{2b} = ax + 2by - \Sigma v \qquad (1)$$

wäre, d. h. daß das isolierte Kohlenstoffatom, c, nach dessen

Eintritt in eine Verbindung dieselbe Bewegungs- oder Wärme- bezw. Verbindungsenergie ($fc = x$) noch haben könnte wie im isolierten Zustande. Nun kann es offenbar nicht, nach den jedem von altersher innewohnenden Vorstellungen über den Begriff: binden, Wahrheit sein, daß eine Bindung ohne irgend eine Zustandsänderung des oder der Gebundenen vor sich gehen könnte. Also eine falsche Hypothese! Von einer Hypothese fordert man doch, daß sie nicht logisch unzulässig sei, bezw. daß sie mit den Grundbegriffen unserer Naturauffassung übereinstimme.

Das Glied $(a - b/2)[(C, O_2) - x]$ soll in der Tat gleich Null sein, und der, nach Thomsens Rechnungen, sich daraus erhebende, verwerfliche „Widerspruch" mag für Herrn Thomsens Rechnung stehen bleiben. Ein solcher Widerspruch tritt aus meinen Hypothesen nicht hervor!

Thomsen sagt nun weiter (S. 175):

„Um aus der Gleichung (16) die Größe fh_c .... setzt Lagerlöf ganz willkürlich fC gleich 97,6 Kal."

usw. und später auf derselben Seite:

„Diese willkürlichen Konstanten $fC = 97{,}6$ ...."

usw. Diese Beschuldigungen einer Willkürlichkeit meinerseits betr. der Wahl der Konstanten stehen im innigsten Zusammenhange mit der prinzipiell verschiedenen Grundlage meines und Thomsens thermochemischen Systemes. Diese Verschiedenheit der Grundlagen glaubte ich schon im Anfange meiner ersten Abhandlung, bei der Kritik von Thomsens „Thermochemischen Untersuchungen", mit hinreichender Ausführlichkeit betont zu haben. Da es sich indessen zeigt, daß sich Thomsen dauernd auf demselben Standpunkte befindet, und da er also entweder das Wesentliche der Sache sich nicht klarstellen kann oder will, so werde ich es im Folgenden versuchen, auf den Nerv der Sache nochmals zurück zu kommen. Doch mögen hier zuerst einige weitere Bemerkungen zu Thomsens Beurteilung gemacht werden.

Thomsen erwähnt (S. 175) meine Berechnungen der

Werte der Σv aus der Gleichung (15) sowie einige von mir gefundene Werte. Er sagt dann:

„Alle diese Werte von Σv sind in der Tab. I (69, 283) zusammengestellt; sie sind alle negativ, was für Lagerlöf als Grundlage einer neuen Hypothese wird; sie sind leider alle völlig hypothetisch und wertlos."

Hier, wie sehr oft in Thomsens Auseinandersetzungen, findet man ein kategorisches Urteil ausgesprochen, jedoch ohne irgend welche theoretische oder sachliche Begründung.

Natürlicherweise sind meine Werte der Σv alle hypothetisch und müssen es sein, obgleich sie aus den experimentellen Bestimmungen abgeleitet wurden, weil sie alle mittels einer hypothetischen Gleichung abgeleitet wurden, d. h. mittels meiner Fundamentalgleichung

$$(C_m, H_n)\, k.V = n \cdot {}^1/_4\,(C, H_4)\, k.V + \Sigma w_{Bw}.$$

Wohin käme wohl die wissenschaftliche Forschung ohne Hypothesen? Es ist nicht, wie es Thomsen zu behaupten scheint, an und für sich ein Fehler eines Forschers, wenn er sich der Hypothesen bedient. Wenn er sich aber, wie Thomsen, einer logisch unzulässigen Fundamentalhypothese bedient, dann werden sogar die kräftigsten Versicherungen des Hypothesenstellers, daß die Ableitungen aus einer solchen Hypothese „exakt und ohne hypothetische Grundlage" (S. 167), „völlig hypothesenfrei" (S. 170), „hypothesenfrei" (S. 171) oder „ohne hypothetische Voraussetzungen" (S. 173) seien, den fehlerhaften Charakter dergleichen Ableitungen nicht beseitigen können.

In meinen „Thermochemischen Studien" habe ich gesagt, daß das Vorzeichen vor der Σw_{Bw} klare Auskunft betreffs der Natur der Kohlenstoffbindungen geben sollte. Die $\Sigma w_{Bw} > 0$ heißt exothermische, die $\Sigma w_{Bw} < 0$ endothermische Bindung.[1]) Ist nun das, wie Thomsen sagt, eine neue Hypothese? Gewiß nicht, denn es ist gar keine Hypothese. Es ist nichts anderes als eine in der algebraischen

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 278 (1904).

Analyse vollkommen zulässige Anwendung der Definition der Begriffe: exothermisch bezw. endothermisch.

In der Abteilung 4 sagt Thomsen (S. 176), daß die Größen fC, fh_c und Σv meiner Gleichung (15) „sich durchaus nicht aus der Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe auf exaktem Wege ableiten lassen". Diese Behauptung Thomsens ist offenbar unrichtig, weil die Gleichung ersten Grades ist mit nur einer unbekannten Größe, der Σv, da nämlich die Größen fC, fh_c und $fC_m H_n$ entweder experimentell bestimmt ($fC_m H_n$ und fC) oder aus exp. Bestimmungen in exakter Weise abgeleitet worden sind (fh_c). Dagegen gebe ich gern zu, daß Thomsens entsprechende Grundgleichung (1)

$$fC_a H_b = ax + 2by - \Sigma v,$$

mit zwei unbekannten, nach Thomsen unter sich unabhängigen, Größen, x und Σv, nicht auf exaktem Wege gelöst werden kann.

Mit Anwendung seiner Gleichung (4) stellt Thomsen (S. 165 u. 176) für die Paraffine die Gleichung

$$fC_a H_b = a.A + b.B \qquad (5)$$

auf, in welcher $A = x - 2v_1$ und $B = 2y + v_1$ sein soll. Also für Äthan und Methan, unter vermeintlicher Benutzung von Berthelots Werten:

„$fC_2H_6 = 2A + 3B = 367{,}31$ Kal.
$fCH_4 = A + 2B = 212{,}36$ Kal."

Thomsen sagt hier (S. 176):

„Nun ist nach Lagerlöf die Verbrennungswärme des Methans: $fCH_4 = fC + 2.2fh_c = 212{,}36$ und folglich ist $A = fC$ und $B = fh_c$.[1])

Aus den beiden ersten Gleichungen folgt:

$$A = 107{,}45 \text{ Kal.},$$

während Lagerlöf den hypothetischen Wert 97,6 Kal. für fC als Grundlage für seine Berechnungen benutzt ...."

Erstens will ich hier darauf aufmerksam machen, daß meine und Thomsens Gleichungen nicht unter sich vergleichbar

[1]) Soll wohl $2fh_c$ sein.

sein können. Aus den beiden ersten Gleichungen folgt indessen nicht $A = 107{,}45$, wie es Thomsen behauptet, sondern

$$A = 97{,}54 \text{ Kal. (!)}$$

Der von Thomsen oben benutzte Wert $fC_2H_6 = 367{,}31$ stimmt übrigens weder mit Berthelots (370,85) noch mit Thomsens Werte (368,99) überein; er muß also wohl ein Korrekturfehler sein! Führt man indessen Berthelots oder Thomsens exp. Werte bei *k. V.*, 370,85 bezw. 368,99, in die erste Gleichung ein, so bekommt man auch dann nicht den obigen Wert Thomsens: 107,45 Kal., sondern

$$A = 104{,}62 \text{ bezw. } 100{,}90 \text{ Kal.}$$

Thomsens Wert: $A = 107{,}45$ wird wohl also ein zweiter Korrekturfehler sein (!). Zudem muß ich gegen Thomsens systematischen Versuch, seine zweifelhaften Gleichungen mir aufladen zu wollen, ernstlich protestieren. Ich habe für dieselben keine Anwendung!

Thomsen konstatiert weiter (S. 176), daß es, seiner „allgemeinen“ und „exakten“ Gleichung (3) nach, unmöglich sei, aus der Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe die Konstanten v_1, v_2 und v_3 auf exaktem Wege zu bestimmen. Man erhält, sagt Thomsen, „nur die beiden Differenzen $(2v_1 - v_2)$ und $(3v_1 - v_3)$. Freilich, nach Thomsens System. Meinem Systeme nach würden sich die genannten Konstanten auf exaktem Wege sehr leicht bestimmen lassen, hätten nur die einfachen Bindungen einen konstanten Wert, wie es Thomsen annimmt. Da dies nicht der Fall ist, muß ich, ebenso wie Thomsen, mich einer Hypothese bedienen.

Mit dem Kapitel 8 meiner „Studien“ beginnt, nach Thomsen, „eine neue Reihe von Irrtümern“ meinerseits. Wir nähern uns jetzt wieder der hoch interessanten Frage, dem Kerne der Sache. Thomsen sagt (S. 176):

„Nachdem Lagerlöf vorher die Verbrennungswärme jedes Kohlenstoffatomes einer gasförmigen Verbindung willkürlich gleich 97,6 Kal. . . . . gesetzt hat . . . . versucht Lagerlöf nun denselben Wert aus dem Unterschiede der Verbrennungswerte zweier Kohlenwasserstoffe, deren Moleküle nur um ein Kohlenstoffatom sich unterscheiden,“ abzuleiten.

Und weiter (S. 177):

„Für eine solche Untersuchung ist es notwendig, nur numerische Werte, die etwa gleiche Genauigkeit besitzen(!) zu benutzen, weil sonst die Unterschiede zwischen denselben sehr fehlerhaft werden(!). Lagerlöf benutzt jedoch Werte, die in Berthelots Tabellenwerk enthalten sind, und aus denselben folgt dann:

$$fC_2H_4 - fC_2H_4 = 473{,}0 \text{ Kal.} - 341{,}1 \text{ Kal.} = 131{,}9 \text{ Kal.}$$

$$fC_2H_4 - fCH_4 = 341{,}1 \text{ Kal.} - 213{,}5 \text{ Kal.} = 127{,}6 \text{ Kal.}$$
$$fC_6H_6 - fC_2H_6 = 499{,}3 \text{ Kal.} - 372{,}3 \text{ Kal.} = 127{,}0 \text{ Kal.}$$

Was nun zuerst Berthelots Tabellenwerk und die Homogenität der darin enthaltenen Daten der Verbrennungswärmen anbelangt, so dürfte wohl gegen die letztere keine berechtigte Anmerkung im allgemeinen gemacht werden können. Wenigstens sind Berthelots eigene (bezw. seiner Mithelfer) Bestimmungen der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, welche bei der Ableitung von fc hier oben ausschließlich in Frage kommen, wohl überhaupt das vorzüglichste, was auf diesem Gebiete bisher geleistet worden ist, und die Auswahl der angeführten Daten scheint im allgemeinen mit großer Sorgfalt gemacht worden zu sein. Dagegen behaupte ich, früher mehrmals nachgewiesen zu haben, daß eben Thomsens eigenen Bestimmungen der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe nicht die Homogenität der Daten besitzen, ohne welche die Unterschiede, wie Thomsen sagt, „sehr fehlerhaft werden."

Thomsen sagt nun weiter, mit Hinsicht auf die obige Differenztabelle und nachdem er von einem vermeintlichen, doppelten Irrtum meinerseits gesprochen hat (S. 177):

„Für die drei Differenzen erhält man somit

$$\left.\begin{matrix} \text{„131,9 Kal.} \\ 127{,}6 \\ 127{,}6\,^{1}) \end{matrix}\right\} \text{Kal.} = \begin{cases} x - r_1 - r_2 + r_2 \\ x - r_2 \end{cases}$$

und die beiden Irrtümer sind, daß Lagerlöf erstens die drei Werte als identisch annimmt, und zweitens, daß er sie

[1]) Soll 127,0 sein. Der Verf.

gleich x, d. h. gleich fc setzt. Lagerlöfs Beweisführung für die Richtigkeit seines Postulats folgt nur aus einer unbegründeten, für diesen Zweck ausgefertigten Hypothese."

Im Kap. 13 meiner „Thermochemischen Studien"[1]) habe ich die Begründung gegeben für meine Auffassung der höheren Kohlenstoffbindungen b_2 und b_3 als von einfachen (b_1) und von repetierten Bindungen (b'_r), in der Weise zusammengesetzt, daß $b_2 = b'_1 + b'_r$ und $b_3 = b'_1 + 2b_r$ wäre. Diese Auffassung macht keinen Unterschied zwischen den Wärmewerten der beiden b_r, weil ihre Bildung aus analogen Prozessen folgt. Alle Kohlenstoffvalenzen werden als gleichwertig angesehen, die beiden Atome des Wasserstoffmoleküles ebenso, also muß eine Änderung der Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes um $\pm 2h_c$ der halben entsprechenden Kohlenbindungsenergie, $\mp fh_c = \mp w_r$, stets entsprechen (man vergleiche das Kap. 15 meiner „Thermochemischen Studien"[2]) und also überall denselben Wert haben.

Die beiden Differenzgruppen sind folglich, was die Σv anbelangt, derselben Natur, trotz Thomsens wiederholter Versicherungen — immer ohne Begründung! — daß die beiden Prozesse verschiedene Reaktionen repräsentieren sollten. Die Σv der ersten Differenz (S. 177) kann also geschrieben werden:

$$-v_1 - v_3 + v_2 = -[v_1 + (v_3 - v_2)] = -(v_1 + v_r) = -v_2,$$

und ist also mit der letzten Differenz, bis auf einen kleinen Unterschied ($w'_{m-1} - w'_{m-2}$), welcher in Thomsens Formeln nicht zum Ausdruck kommt, identisch. Dagegen entsteht, durch den Einfluß solcher bisher unerklärten Umstände, welche die Korrektion ($\mp 1{,}8$) erforderlich machen, zwischen den beiden Differenzgruppen die Differenz:

$$[+1{,}8 - (-1{,}8)] - (-1{,}8) = +5{,}4 \text{ Kal.}$$

wie ich im Kap. 19, S. 537 und im Kap. 21, S. 547—49 meiner „Thermochemischen Studien" ausführlich nachgewiesen habe.

Daß Thomsen einen so großen Unterschied zwischen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 536—537 (1904).
[2]) Daselbst 69, 541 (1904).

den beiden Differenzgruppen wie (man vergl. S. 178): 134,2—121,8 = 12,4 Kal. erhält, hängt offenbar mit der mehrmals nachgewiesenen Ungenauigkeit seiner Bestimmungen zusammen.

Mit Hinsicht auf Thomsens oben zitierte Bemerkung (S. 177): „Lagerlöfs Beweisführung ....“ usw. habe ich hier einmal Herrn Thomsen ein Zugeständnis zu machen, dessen Notwendigkeit ich indessen schon im Sommer 1904 erkannte.

Am Ende meiner Nachschrift oder Berichtigung[1]) habe ich unter Hinweis auf meinen Beweis im Kap. 19 behauptet, daß verschiedene früher von mir gegebenen Beweise, u. a. daß $fC = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$, ohne wesentliche Änderungen bestehen könnten.

Da ich indessen kurze Zeit nachher bemerkte, daß der Beweis im Kap. 19 sich auf die in der Tat unbewiesene Gleichheit: $w_{c.c} = w_2^{Vw}$ stützte, so muß ich hiermit zugeben, daß mein Satz: $fc = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$ vorläufig unbewiesen dasteht. Ich nehme deshalb einfach an, daß

$$w_{c.c} = w_2^{Vw}$$

sei, und kann diese Annahme bestehen bleiben, solange sie, bezw. ihre Konsequenzen, den experimentellen Daten nicht widerspricht, sondern im Gegenteil durch dieselben bestätigt wird.

Thomsen sagt (S. 180):

„Die Größe 129,6 Kal. (genauer 122,1 Kal. zufolge Gleichung 8) ist jedoch nicht der Wert von fc oder x; sie entspricht nämlich der Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms, welches in einer gasförmigen Verbindung an ein anderes Kohlenstoffatom durch eine doppelte Bindung geknüpft ist.

Es ist deshalb

$$fc - v_2 = 129{,}6 \text{ Kal. (genauer 122,1 Kal.)},$$

während Lagerlöf willkürlich

$$fc = 129{,}6 \text{ Kal.}$$

setzt; ....“.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 559 (1904).

Thomsen sagt also: Es ist

$$fc - v_2 = 129{,}6 \text{ Kal. (genauer 122,1 Kal.).}$$

Ich sage aber: Es ist

$$fc = 122{,}1 \text{ Kal. (genauer 129,6 Kal.),}$$

da das Glied v_2 im Ausdrucke für fc keineswegs vorkommen darf.

Nur Eins von beiden kann Wahrheit sein. Was ist also die Wahrheit?

Oben habe ich behauptet, daß Thomsens Methode, die molekulare Bildungswärme zu berechnen (S. 169 seiner Beurteilung), fehlerhaft, weil inkonsequent, sei. Durch die folgenden Rechnungen und Auseinandersetzungen werde ich jetzt versuchen:

erstens nachzuweisen, was für irrige Werte der Bildungswärme (C_n, H_n) die von mir geforderte konsequente Berechnungsmethode mit (c, O_2), anstatt (C, O_2), in Thomsens Gleichung (9) zur Folge haben würde,

und zweitens, dem Leser auch in anderer Weise nochmals klar zu machen, daß Thomsens Hypothesen nicht richtig sein können.

Angenommen sei, daß die in der Gleichung (9) enthaltene richtige Funktion der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes $= (fC + \mu)$ wäre ($\mu \gtrless$ Null).

Man hat dann (mit Thomsens Bezeichnungen):

$$(C_a, H_{2b}) + fC_a H_{2b} = a(fC + \mu) + b.fH_2,$$

und $$(C_{a-1}, H_{2b}) + fC_{a-1}, H_{2b} = (a-1)(fC + \mu) + b.fH_2$$

Also: $$(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b} = (fC + \mu) - (fC_a H_{2b} - fC_{a-1} H_{2b}). \quad \text{(I)}$$

Wird nun Thomsens Wert für das letzte Glied substituiert, so erhält man:

$$(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b}) = fC + \mu - (fc - v_2),$$

oder, da

$$fc = fC + w_{c.c} \; (d)$$

ist:

$$(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b}) = v_2 - w_{c.c} + \mu. \quad \text{(II)}$$

Den folgenden Werten von μ entsprechen nun die folgenden Werte der Differenz der molek. Bildungswärmen:

1. Nach Thomsen (S. 169), also inkonsequenter Weise: $\mu = 0$, d. h. $fC + \mu = fC$:

$(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b}) = v_2 - w_{c.c} = +18{,}27 - 38{,}38 = -25{,}11$ Kal. (III)

(Vergl. S. 171) . . .

2. Mit der von mir geforderten Konseqnenz (vgl. oben): $\mu = + w_{c.c}$, d. h. $fC + \mu = fc$:

$(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b}) = v_2 - w_{c.c} + w_{c.c} = + v_2 = +18{,}27$ Kal. (IV)

(Vergl. S. 171) . . .

Meiner Auffassung nach ist:

$$(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b}) = -w_2 {}^{Fw} = -32{,}4 \text{ Kal.} \quad (V)$$

Ich werde nun die oben berechneten mit den tatsächlichen Differenzen Thomsens und Berthelots, nach sowohl der Tab. I als der Tab. II meiner „Thermochemischen Untersuchungen", vergleichen:

Die tatsächlichen Diferenzen $(C_a, H_{2b}) - (C_{a-1}, H_{2b})$ sind zu ersehen aus der nebenstehenden Tabelle (S. 99).

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die verschiedene Größe derjenigen Konstanten, welche den Tabellen I bezw. II zugrunde lagen, bei den Differenzen weniger einwirkt.

Leicht zu ersehen ist nun, daß die nach den beiden Tabellen tatsächlichen Differenzen Thomsens mit der berechneten Differenz der Gleichung (III), – 25,11 Kal., ziemlich gut übereinstimmen. Dieses war ja auch zu erwarten, da die Zahl – 25,11 aus Thomsens v_2 und $w_{c.c}(d)$, aus denselben exp. f wie Thomsens Bildungswärmen abgeleitet, berechnet wurden. Die Wirkung der von Thomsen in der Gleichung (9) gemachten und hier (in der Gleichung III) von mir absichtlich wiederholten Inkonsequenz, $\mu = 0$, wird nämlich durch die Unrichtigkeit des substituierten Wertes Thomsens: $fc - v_2 = fC_aH_{2b} - fC_{a-1}H_{2b}$ aufgehoben, und der überhaupt niedrige Wert von Thomsens Differenzen: Olefin - Paraffin (vergl. die Tabelle), oder – 24,19 im Mittel der Tabelle II, hängt also offenbar nur mit den bekanntlich allzu niedrigen Werten von Thomsens f Olefin zusammen. Es ist weiter leicht zu ersehen, daß der aus der obigen Gleichung (IV), unter der jedoch konsequenten Voraussetzung von (c, O_2), anstatt (C, O_2), in Thomsens Gleichung (9), berechnete

Nach der Tabelle I[1]), also Berthelots und Thomsens eigene Konstanten:

Mol. Bildungswärme	nach Thomsen	Differenz	nach Berthelot	Differenz
(C_2, H_4)	= − 40,53		− 42,78	
(C_2, H_4)	= − 3,29	− 37,24 Kal.	− 8,48	− 34,30 Kal.
(C, H_4)	= + 21,17	− 24,46 „	+ 21,52	− 30,00 „
(C_3, H_6)	= + 2,06		− 0,66	
(C_2, H_6)	= + 27,40	− 25,34 „	+ 28,74	− 29,40 „
(C_4, H_8)	= + 8,92			
(C_3, H_8)	= + 33,37	− 24,45 „		
(C_5, H_{10})	= + 16,65			
(C_4, H_{10})	= + 40,13	− 23,48 „		

Nach der Tabelle II[2]), also die richtigen Konstanten:

Mol. Bildungswärme	nach Thomsen	Differenz	nach Berthelot	Differenz
(C_2, H_4)	= − 37,99		− 43,44	
(C_2, H_4)	= − 0,99	− 37,00 Kal.	− 8,74	− 34,70 Kal.
(C, H_4)	= + 23,23	− 24,22 „	+ 21,66	− 30,40 „
(C_3, H_6)	= + 5,51		− 1,05	
(C_2, H_6)	= + 30,61	− 25,10 „	+ 28,75	− 29,80 „
(C_4, H_8)	= + 13,52			
(C_3, H_8)	= + 37,73	− 24,21 „		
(C_5, H_{10})	= + 22,40			
(C_4, H_{10})	= + 45,64	− 23,24 „		

Wert der Differenz $(C_a, H_{2b}) - C_{a-1}, H_{2b})$, d. h. + 13,27 Kal., gar nicht in Frage kommen kann. Dieser, um $w_{c.c}$ (nach Thomsen = 38,38 Kal.) zu große Wert ist offenbar ganz absurd, obgleich in konsequenter Weise berechnet; er fußt nämlich auf der grundfalschen Hypothese Thomsens, daß $fC_a H_{2b} - fC_{a-1} H_{2b} = (fc - v_2)$ wäre, welche Annahme mit der ebenso unrichtigen Hypo-

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 283 (1904).
[2]) Daselbst 69, 524 (1904).

these Thomsens, daß nämlich c, nicht C, ein Bestandteil der Kohlenwasserstoffe wäre, sehr nahe zusammenhängt.

Oben wurde schon gesagt, daß man, meiner Meinung nach:

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = - w_{c.c} = - w_2{}^{Vw} = - 32{,}4 \text{ Kal.}$$

habe. Die tatsächlichen Differenzen der Tabelle (nach Berthelot), d. h. die Zahlenwerte: — 34,7, — 30,4 und — 29,8 Kal. nach der Tabelle II stimmen indessen nur annäherungweise mit dem Werte — 32,4 Kal. überein, obgleich die mittlere Zahl: $^1/_2 [- 34{,}7 + {}^1/_2 (- 30{,}4 + (- 29{,}8))]$ genau $= - 32{,}4$ ist. Wir werden deshalb die Ursache der Unstimmigkeit näher untersuchen, indem wir die Rechnung zur Hilfe nehmen:

Man hat die Bildungswärme: (überall $k.V$):

$$(C_m, H_n) = m.fC + n/2.fH_2 - fC_m H_n.$$

Da weiter:

$$fC_m H_n = m.fC + n.fh_c + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\, w_r + \text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_m H_n}$$

ist[1]), so erhält man:

$$(C_m, H_n) = n/2 fH_2 - nfh_c - \Sigma w'_{m-1} - (m + 1 - n/2)\, w_r - \text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_m H_n}.$$

Also auch:

$$(C_{m-1}, H_n) = n/2.fH_2 - n.fh_c - \Sigma w'_{m-2} - (m - 1 + 1 - n/2)\, w_r - \text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_{m-1} H_n};$$

und folglich:

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = - w'_{m-1} - w_r - [\text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_m H_n} - [\text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_{m-1} H_n}];$$

Man subtrahiert die Gleichung:

$$+ w'_1 = + w'_1$$

und erhält dann:

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) - (w'_1 - w'_{m-1}) + [\text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_m H_n} - \text{Korr. } (\mp 1{,}8)_{C_{m-1} H_n}] = - (w'_1 + w_r) = - w_2{}^{Vw}.$$

Die in dieser Weise korrigierten, tatsächlichen Differenzen der Bildungswärmen repräsentieren nun — bis auf die Differenzen der entsprechenden exp. Fehler — die berechnete (= hypothetische) Differenz: —32,4 Kal., wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

[1]) Dies. Journ. 70, 543 (1904).

Exp. $(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) - (w'_1 - w'_{m-1}) + [\text{Korr.}(\mp 1{,}8) C_m H_n - \text{Korr.}(\mp 1{,}8) C_{m-1} H_n] =$ Korr. exp. Diff.	Hypoth. (= berechnete) Differenz	Differenz der exp. Fehler = hypoth. − Korr. exp.
Nach Berthelot, Tab. II:		
$m = 3,\ n = 4$: $-34{,}70 - (3{,}6 - 2{,}4) + [+1{,}8 - (-1{,}8)] = -32{,}3$	$-32{,}4$	$-0{,}1$ Kal.
$m = 2,\ n = 4$: $-30{,}40 - (3{,}6 - 3{,}6) + [-1{,}8 - (\pm 0)] = -32{,}2$	$-32{,}4$	$-0{,}2$ „
$m = 3,\ n = 6$: $-29{,}80 - (3{,}6 - 2{,}4) + [-1{,}8 - (\pm 0)] = -32{,}8$	$-32{,}4$	$+0{,}4$ „
Nach Thomsen, Tab. II:		
$m = 3,\ n = 4$: $-37{,}00 - (3{,}6 - 2{,}4) + [+1{,}8 - (-1{,}8)] = -34{,}6$	$-32{,}4$	$+2{,}2$ „
$m = 2,\ n = 4$: $-24{,}22 - (3{,}6 - 3{,}6) + [-1{,}8 - (\mp 0)] = -26{,}02$	$-32{,}4$	$-6{,}38$ „
$m = 3,\ n = 6$: $-25{,}10 - (3{,}6 - 2{,}4) + (-1{,}8 - (\pm 0)] = -28{,}1$	$-32{,}4$	$-4{,}3$ „
$m = 4,\ n = 8$: $-24{,}21 - (3{,}6 - 1{,}8) + [-1{,}8 - (\pm 0)] = -27{,}81$	$-32{,}4$	$-4{,}59$ „
$m = 5,\ n = 10$: $-23{,}24 - (3{,}6 - 1{,}44) + [-1{,}8 - (\pm 0)] = -27{,}2$	$-32{,}4$	$-5{,}2$ „

Die in der obenstehenden Tabelle gefundenen Differenzen der exp. Fehler werden hier unten mit den Differenzen der auf ganz anderem Wege gefundenen exp. Fehler: (Exp. f — Ber. f) verglichen.

Kohlenwasserstoff		Exp. Fehler	Differenz	Oben gefundene Differenz der exp. Fehler
Nach Berthelot:	C_3H_4	— 0,36	—	—
„ „	C_2H_4	— 0,26	— 0,1 Kal.	— 0,1 Kal.
„ „	CH_4	— 0,06	— 0,2 „	— 0,2 „
„ „	C_3H_6	+ 0,45	—	—
„ „	C_2H_6	+ 0,05	+ 0,4 „	+ 0,4 „
Nach Thomsen:	C_3H_4	— 5,81	—	—
„ „	C_2H_4	— 8,01	+ 2,2 „	+ 2,2 „
„ „	CH_4	— 1,63	— 6,38 „	— 6,38 „
„ „	C_3H_6	— 6,11	—	—
„ „	C_2H_6	— 1,81	— 4,3 „	— 4,3 „
„ „	C_4H_8	—	—	—
„ „	C_3H_8	+ 0,67	—	— 4.59 „
„ „	C_5H_{10}	—	—	—
„ „	C_4H_{10}	—	—	— 5,2 „

Die absolute Übereinstimmung zwischen den Zahlen der beiden letzten Kolumnen hängt offenbar davon ab, daß die beiden Differenz-Zahlengruppen auf denselben hypothetischen Grundlagen, u. a. auf meiner Hypothese

$$w_{m-1} = \frac{w_r}{4m}$$

fußen. Die approximative Übereinstimmung aber der 3 Differenzen (nach Berthelot) der ersten Tabelle, sowohl unter sich als in Vergleichung mit meinem hypothetischen Werte: $-w_2^{Vw} = -32{,}4$ Kal., ist sehr beweiskräftig, da diesen 3 Diffenzen keine Willkürlichkeit oder Hypothese anhaftet, weil dieselben nach einer allgemein anerkannten Methode aus tatsächlichen exp. Werten der Verbrennungswärmen und aus Werten der Konstanten, innerhalb der exp. Grenzen gewählt, abgeleitet wurden. Ich finde also in dieser approximativen Übereinstimmung der 3 exp. Zahlenwerte: — 34,30, — 30,00

und — 29,40 bezw. — 34,70, — 30,40 und — 29,80 Kal. (Mittel der drei letzten: — 32,4, vergl. oben) mit meinem Werte: $-w_2{}^{Vw} = -32{,}4$ Kal., eine sehr gute Stütze für die Wahrheit meiner Hypothese (*k. V.*):

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = -w_2{}^{Vw} = -32{,}4 \text{ Kal.},$$

und der Umstand, daß die Abweichungen der genannten Zahlenwerte, exp. (C_m, H_n) — exp. (C_{m-1}, H_n), in der oben dargelegten Weise eine plausible Erklärung finden, kann die Wahrscheinlichkeit der Hypothese wenigstens nicht beeinträchtigen. Die präzise Übereinstimmung in der letzten Tabelle mag übrigens als eine wertvolle Kontrolle der Richtigkeit der ausgeführten Rechnungen dienen.

Hier oben wurde also eine wertvolle sachliche Begründung für meine Hypothese (*k. V*):

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = -w_2{}^{Vw}$$

gegeben, und da ich früher $w_2{}^{Vw} = w_{c.c}$ angenommen habe, so würde also folgen:

$$(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = -w_{c.c}.$$

Wir addieren:

$$m \cdot w_{c.c} - (m-1)\, w_{c.c} = +w_{c.c}$$

und erhalten somit:

$$(c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n) = \text{Null}.$$

Unter den Wärmesummen (c_m, H_n) bez. (c_{m-1}, H_n) verstehe ich die richtigen, halbwahren Bidungswärmen der Kohlenwasserstoffe $C_m H_n$ und $C_{m-1} H_n$, welche:

1. Den halbwahren korrigierten, exp. Bildungswärmen — bis auf die exp. Fehler — gleich sind, und welche
2. dem Werte: $(5{,}5\,n - 7)\,3{,}6$ Kal. gleich sind, d. h. Multipeln der kalorischen Grundzahl: 3,6 Kal. darstellen.[1])

Aus der Gleichung:

$$(c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n) = \text{Null bezw. } (C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = -w_{c.c}$$

würde aber folgen[2]):

$$fc = f C_m H_n - f C_{m-1} H_n,$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 538 (1904).

[2]) Siehe dies. Journ. [2] 69, 304 (1904).

d. h. eben diejenige Gleichung, welche die Streitfrage zwischen Thomsen und mir ausmacht.

Für meine Hypothese

$$w_2^{Vw} = w^{c.c}$$

habe ich in der letzten Abteilung meiner „Thermochemischen Studien“ theoretische Bogründungen in solcher Form, wie es mir ohne die Hilfe einer elektrochemischen Hypothese überhaupt möglich war, schon mehrmals gegeben.[1]) Ich bin indessen fortdauernd der Meinung, daß eine nach allen Seiten hin genügende Erklärung bezw. Begründung der Prozesse, welche mit der theoretischen Bildung der Kohlenwasserstoffe aus isolierten Kohlen- und Wasserstoffatomen zusammenhängen, nur durch die Inanspruchnahme einer geeigneten elektrochemischen Hypothese möglich sei. Indessen wage ich zu hoffen, daß es nach alledem, was ich hier oben und auch früher, in meinen „Thermochemischen Studien“, gegen Thomsens Hypothesen und Schlüsse angeführt habe, dem interessierten und sachverständigen Leser schon jetzt möglich sein wird, zu entscheiden, auf welcher Seite die Wahrheit liegt.

Es mag übrigens Herr Thomsen selbst an seiner sogenannten allgemeinen Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme auch weiterhin festhalten. Wenn aber an derselben allgemein festgehalten werden würde, dann wären auf diesem Gebiete keine wahren Fortschritte möglich.

Stockholm, März 1905.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 305 (1904).

Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin;

von

Hans von Liebig.

I. Teil: Die nicht fluoreszierenden Körper.

Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist ein mehrfacher. Zunächst sind mit Ausnahme des Resorcinbenzeins, dessen Bildung unter diesen Umständen neu und von gewissem Interesse ist, weil aus Benzaldehyd die gleiche Verbindung nicht erhalten werden konnte, die bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin entstehenden Körper noch unbekannt. Sie gehören der Triphenylmethanreihe an und zwar fallen sie unter die noch wenig untersuchte Klasse der Triphenylmethane, in denen nur eine Phenylgruppe Substituenten trägt. Bei Beginn der Arbeit[1]) war hier in der Triphenylmethanreihe eine große Lücke; seitdem ist durch die Arbeiten Bistrzyckis für Phenole[2]), sowie durch die Anwendung der Grignardschen Methode ein Teil derselben ausgefüllt worden. Die Methode Bistrzyckis versagt zum Teil bei den zweiwertigen Phenolen[3]); die Benzilkondensation springt hier als Ersatz ein. Ihre Brauchbarkeit konnte bis jetzt wegen Mangel an Mitarbeitern allerdings nur für das Resorcin und das Phenol[4]) erprobt werden.

In dem vorliegenden ersten Teil werden nur die nicht fluoreszierenden Substanzen behandelt.

---

[1]) Vorl. Mitt. Ber. **32**, 2332 (1899).

[2]) Ber. **34**, 3061, 3073 (1901); Ber. **35**, 3133 (1902); Ber. **36**, 2333, 3558, 3565 (1903); Ber. **37**, 664 (1904).

[3]) Vergl. Tarczynski: Die Kondensation von Benzilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Derivaten derselben. Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1904.

[4]) Die Kondensation von Benzil mit Phenol ergibt ein bei 126° schmelzendes Lakton von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2(C_6H_5.O)C.CO$.

Die Hauptausbeute bei der Resorcinbenzilvereinigung besteht aus Triphenylessigsäuren. Da die Umlagerung des Benzils durch Resorcin zu einem Benzilsäurekomplex eine auffallende Erscheinung ist, wurde der Beschreibung der 3,5-Dioxytriphenylessigsäure ein ausführlicher Konstitutionsbeweis vorangestellt.

Über den Vorgang der Umlagerung selbst soll im Anschluß an den zweiten Teil, der die fluoreszierenden Substanzen behandelt, berichtet werden.

An den Triphenylessigsäuren sind zunächst interessant die Aciditätsverhältnisse; die Triphenylessigsäure selbst ist eine auffallend schwache Säure. Die bei der Resorcinbenzilvereinigung entstehende 3,5-Dioxytriphenylessigsäure ist im vollen Gegensatz dazu eine auffallend starke Säure. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Darstellung der basischen Salze und der neutralen Salze geworfen, da basische Salze von Oxysäuren in der Triphenylmethanreihe überhaupt noch nicht, neutrale Salze in nur sehr geringer Anzahl bekannt sind.

Die 3,5-Dioxytriphenylessigsäure bietet noch ein besonderes Interesse durch die Stellung ihrer Hydroxylgruppen; beide Hydroxyle sind höchst wahrscheinlich metaständig zur Eintrittsstelle des Methankohlenstoffatoms. Es wurde bis jetzt als Regel angesehen, bei Kondensationen finde der Eintritt in den Resorcinrest nur in o,o- oder o,p-Stellung statt.

Neben der 3,5-Dioxytriphenylessigsäure wird noch ein zweites farbloses Dioxytriphenylessigsäurelakton erhalten, deren Hydroxylgruppen wahrscheinlich die o,p-Stellung besetzen.

Die Stellung der Hydroxyle erregt bei der 3,5-Dioxytriphenylessigsäure insofern besondere Aufmerksamkeit, als die Säure leicht in ihr Lakton übergeht, das also ein δ-Lakton sein muß. δ-Laktone sind aber in der Triphenylmethanreihe

---

0,159 g Substanz gaben 0,4875 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	83,91	83,61 %
H	4,89	4,77 „ .

Die Bildung schön kristallisierender neutraler und basischer Alkalisalze spricht für die Metastellung des Hydroxyls.

0,2007 g Substanz ergaben 0,0478 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3K$:	Gefunden:
K	11,40	10,66 %.

Die Untersuchung des Körpers wird fortgesetzt werden.

noch nicht bekannt; meines Wissens sind δ-Laktone, in denen drei Kohlenstoffglieder einem Benzolkern angehören, auch in der übrigen aromatischen Reihe noch nicht dargestellt.

Gleichzeitig mit dem Lakton wird auch in geringer Ausbeute dessen Phenoläther gebildet. Da eine Überführung des Laktons in den Äther oder des Äthers in das Lakton nicht gelang, mußte ein eigener Konstitutionsbeweis für diesen Körper erbracht werden.

Die m-Stellung des Hydroxyls einerseits, die Existenz des farblosen Äthers andererseits ließ das Problem verlockend erscheinen, die 3,5-Dioxytriphenylessigsäure in fluoreszierende Substanzen überzuführen, da sich von der Lösung dieses Problems Aufschlüsse über die Rolle der Sauerstoffbrücke bei den Fluoreszenzerscheinungen erwarten ließen.

Es war dies eine der mühsamsten Untersuchungen der ganzen Arbeit; sie fand schließlich eine sehr einfache Lösung.

Bei der Darstellung dieser fluoreszierenden Verbindungen muß die Carboxylgruppe abgespalten werden. Bistrzycki hat für die tertiären Säuren im allgemeinen und die Triphenylessigsäuren im besonderen die schöne Methode der Abspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure gefunden; merkwürdigerweise versagt sie bei den Dioxytriphenylessigsäuren; es werden bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure glatt Monosulfosäuren gebildet.

Von dem Studium der einen Resorcinkern enthaltenden Triphenylmethane war aber nicht nur für die Triphenylmethanreihe, sondern auch für die Konstitution des Resorcins selbst möglicherweise Neues zu erwarten. Das Resorcin gehört zu den problematischen Naturen in der Chemie. Schon die Angaben über den Schmelzpunkt lauten verschieden. Richter nennt den Schmelzp. 118°, Beilstein die Schmelzp. 110° und 119°. Eine der nächsten Angaben Beilsteins, die Unlöslichkeit in Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist falsch; kristallisiert man z. B. Resorcin aus Ligroïn um, so erhält man es in feinen Nadeln, die sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff in beträchtlicher Menge lösen. Eine sehr charakteristische Reaktion des Resorcins, die prompte Bildung der

Phenylhydrazinverbindung[1]), wird von Beilstein überhaupt nicht erwähnt. Die leichte Reduzierbarkeit des Resorcins, das Ver-

---

[1]) A. v. Baeyer [A. Baeyer und Kochendörfer, Ber. 22, 2194 (1889)] hat Resorcin mit Phenylhydrazin im Mörser verrieben. Der Körper ist leicht darzustellen, indem man gepulvertes Resorcin mit Benzol übergießt und Phenylhydrazin hinzu gibt, das Resorcin löst sich auf und alsbald erfolgt die Ausscheidung der neuen Verbindung in feinen, weißen Nadeln, die, wenn unrein, durch Lösen in Chloroform und fraktionierte Fällung mit Petroläther leicht gereinigt werden können. Der Körper wird von Baeyer als sehr zersetzlich beschrieben, er ist das aber nur in geschlossenen Gefäßen; auf offenen Uhrgläsern hält er sich, wenn rein, viele Tage lang. Der von Baeyer beschriebenen lockeren Phenylhydrazinverbindung ist immer, allerdings in sehr geringen Mengen, ein zweiter, in kürzeren weißen Nadeln kristallisierender Körper beigemengt, der die Eigenschaften eines echten Hydrazons besitzt und beständig ist. Er ist unter Zersetzung der anderen Verbindung durch seine Unlöslichkeit in Wasser, ohne Zerstörung der anderen Verbindung durch seine geringere Löslichkeit in Chloroform von der anderen Verbindung zu trennen. Schmelzp. 97°. Die Untersuchung des auch wegen der interessanten Farberscheinungen seiner Oxydationsprodukte bemerkenswerten Körpers wurde seinerzeit eingestellt, weil sich plötzlich beim Arbeiten die Haut beider Hände infolge der Einwirkung der lockeren Verbindung, die wie freies Phenylhydrazin wirkt, abzulösen begann; wegen Mangel an Mitarbeitern konnte sie nicht mehr aufgenommen werden.

Die Reaktion läßt sich zur Unterscheidung von Resorcin, Brenzkatechin und Hydrochinon benutzen. Resorcin, mit Benzol übergossen und mit Phenylhydrazin versetzt, erfüllt sofort die Flüssigkeit mit einem dicken Brei der Phenylhydrazinverbindung; Hydrochinon bildet viel langsamer eine Verbindung, die sich in Nadeln zu Boden setzt; Brenzkatechin liefert in nicht zu konzentrierten Lösungen überhaupt keinen Niederschlag.

Ich darf vielleicht hier gleichzeitig auf eine zweite charakteristische Reaktion des Resorcins hinweisen. Bringt man festes Resorcin mit festem Chinon in Berührung, so färbt sich das Resorcin zunächst schön ziegelrot, dann allmählich braun. Der Versuch läßt sich zur Demonstration des langsamen Verdampfens einer festen Substanz benutzen. Bringt man auf den Boden eines Reagensglases etwas festes Chinon und schichtet auf dasselbe Resorcin, so färbt sich das Resorcin allmählich von unten nach oben fortschreitend blutrot.

Brenzkatechin färbt sich, auf Chinon gebracht, schön hellbraun mit einem Stich ins Violette.

Hydrochinon färbt sich lila-blau.

Wahrscheinlich beruht die Reaktion auf Bildung von Chinhydronen (vergl. Nietzki, Ann. Chem. 215, 136).

halten bei der Chlorierung, bei der Oxydation, die Aufspaltung zu aliphatischen Körpern, die Einwirkung von Kohlensäure und salpetriger Säure sind auffallende Erscheinungen. Durch seine große Reaktionsfähigkeit sind die Untersuchungen des Resorcins selbst wesentlich erschwert; in den dargestellten Körpern hängt nun das Resorcin an einem mit zwei Phenylgruppen beschwerten Methankohlenstoff, indifferenten Gruppen, die indessen die Reaktionsfähigkeit des Resorcins vermindern und das Studium seiner Reaktionen erleichtern dürften. Die Arbeit ist in dieser Richtung allerdings noch nicht ausgebaut; vielleicht darf die wahrscheinliche Wasseraddition an die 3,5-Dioxytriphenylessigsäure in alkalischer Lösung beim Durchleiten von Luft hierher gezählt werden. Das Wiederauftreten der Eisenchloridreaktion, die in sämtlichen anderen Derivaten der 3,5-Dioxytriphenylessigsäure verschwunden ist, in der Sulfosäure könnte zur Weiterverfolgung dieser noch ungeklärten, für so viele Phenole wichtigen Reaktion anregen.

Die Kenntnis der nur in einem Kern dihydroxylierten Triphenylmethane hat nun noch einen besonderen Wert insofern, als sich mit ihrer Hilfe möglicherweise eine Reihe theoretischer Fragen wird entscheiden, zum mindesten fördern lassen. Die Frage der Oxoniumsalze hat es bereits zu einer Monographie[1]) gebracht, während die Bedeutung einer andern Frage, die Frage des Zusammenhanges zwischen Fluoreszenz und Konstitution, noch im Wachsen begriffen ist. Die physikalische Forschung hat durch die Lehre von den Elektronen eine umfassende Erweiterung erfahren, hat diese Lehre aber bis jetzt hauptsächlich für elektrische Erscheinungen ausgenützt. Bei den nahen Beziehungen zwischen Elektrizität und Licht werden aber ohne Zweifel die optischen Erscheinungen ebenfalls immer mehr in den Rahmen der Elektronik einbezogen werden. Damit werden auch die Fluoreszenzerscheinungen erhöhte Bedeutung gewinnen, und an die Chemie tritt die Aufgabe heran, von ihrem Standpunkt aus in erhöhtem Maße an die Aufklärung derselben zu gehen. Zur Bildung von Oxoniumsalzen und von fluoreszierenden Verbindungen neigt in hervor-

[1]) Dr. Jul. Schmidt: Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs. Berlin 1904. Bornträger.

ragendem Maße das Resorcin; es wurden aber in der Triphenylmethanreihe nur solche Kondensationsprodukte des Resorcins studiert, in denen zwei Resorcinreste an einem Kohlenstoffatom haften. Der Methankohlenstoff der in dieser Arbeit beschriebenen Körper trägt nur einen Resorcinrest, ein neues Moment, das die Lage wesentlich vereinfacht. Über die Ergebnisse, welche die Arbeit in dieser Beziehung gebracht hat, wird im zweiten Teil berichtet werden.

Theoretischer Teil.

I. Über die Konstitution des farblosen Dioxytriphenylmethankarbonsäurelaktons vom Schmelzpunkt 168°.

Nimmt man die Vereinigung von Benzil und Resorcin in Gegenwart von Chlorzink oder besser wasserfreiem Natriumsulfat oder auch ohne Zuhilfenahme eines Vereinigungsmittels vor, so bildet die Hauptausbeute ein farbloser, gut kristallisierender Körper vom Schmelzp. 168° mit durchschnittlich 79,1 % Kohlenstoff- und 4,9 % Wasserstoffgehalt. Die Analysenzahlen sagen wenig über die Zusammensetzung aus; die Zahlen ändern sich kaum; ob nun vier, drei, zwei oder ein Resorcin mit je einem Benzil zusammentreten.

		C	H
$(C_{14}H_{10}O_2 + 4C_6H_6O_2) - 4H_2O$	$= C_{38}H_{26}O_6$	78,89	4,49
$(\quad „ \quad + 3 \quad „ \quad) - 3 \quad „$	$= C_{32}H_{22}O_5$	79,01	4,52
$(\quad „ \quad + 2 \quad „ \quad) - 2 \quad „$	$= C_{26}H_{18}O_4$	79,18	4,55
$(\quad „ \quad + 1 \quad „ \quad) - 1 \quad „$	$= C_{20}H_{14}O_3$	79,47	4,63

Die quantitative Bestimmung aller Reaktionsprodukte läßt aber von vornherein keinen Zweifel darüber zu, daß in der Hauptsache je ein Molekül Resorcin und Benzil sich vereinigt haben. Die Ausbeute an den verschiedenen Körpern bleibt gleich, einerlei ob man die auf ein Molekül berechnete Menge Resorcin oder beliebig mehr anwendet; die Menge Resorcin, die ein Molekül übersteigt, wird unverändert zurückgewonnen.

Der Körper liefert beim trocknen Erhitzen auf hohe Temperatur, seine Salze schon gegen 250°, Diphenylmethan; er enthält also die Gruppe $(C_6H_5)_2$=C. Er ist in Soda nicht

löslich, leicht löslich dagegen in Natron- und Kalilauge; aus diesen Lösungen fällen Säuren einen weißen Niederschlag, der sich in Soda leicht löst; es liegt also ein Lakton vor —COO—. Bei der Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid tritt eine Acetyl- bezw. Benzoylgruppe ein; es ist also ein freies Hydroxyl vorhanden —OH. Durch die Aufspaltung der Laktongruppe muß ein zweites Hydroxyl und die Carboxylgruppe frei werden; es müssen daher in alkalischer Lösung im Ganzen drei Hydroxyle der Alkylierung zugänglich sein. Dementsprechend werden bei der Methylierung und bei der Äthylierung in alkalischer Lösung drei Alkylverbindungen erhalten, ein Mono-, ein Di- und ein Trialkylderivat. Die Triderivate sind in Kalilauge nicht löslich. Die Diderivate, in denen die zwei Hydroxylgruppen besetzt und die Carboxylgruppe frei ist, sind schon in heißem Natriumkarbonat löslich; in den Monoalkylderivaten ist nur eine Hydroxylgruppe durch das Alkyl in Beschlag genommen; sie sind noch Laktone und lösen sich nicht in Soda, wohl aber, wenn auch sehr viel schwerer als der Ausgangskörper, in Kalilauge.

Die Salze der freien Säure enthalten drei Atome Metall; die Lösungen dieser dreiatomigen Salze reagieren stark alkalisch. Zu ihrer Neutralisierung verbrauchen sie so viel Säure, als zwei Atomen Metall entspricht; Kohlensäure spaltet von den drei Metallatomen zwei ab; zwei Hydroxyle besitzen also Phenolnatur. Das Resorcin kann demnach nur durch Kohlenstoffbindung an das Methankohlenstoffatom gekettet sein: $(C_6H_5)_2 = C - C_6H_3(OH)_2$; der Körper ist also ein Dioxytriphenylmethankarbonsäurelakton.

Fraglich ist noch die Stellung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppen. Durch Spaltung ist nichts zu erreichen, die Säure geht in der normalen Kalischmelze bei einer Temperatur von 300° noch nicht aus einander; treibt man die Temperatur bis zur Trockne, so gelingt es allerdings, etwas β-Resorcylsäure nachzuweisen. Es will dies aber nichts sagen, da bei der Kalischmelze die Bildung von etwas Kaliumkarbonat kaum zu vermeiden ist. In Gegenwart von Kaliumkarbonat liefert aber schon Resorcin allein β-Resorcylsäure. Auch aus Bromierungsprodukten, die beim Fluoreszeïn zur Aufklärung gedient haben, läßt sich hier kein Erfolg erwarten, weil bei

der Zerlegung mit Kali im Gegensatz zum Fluoreszeïn kein Resorcinrest am Methankohlenstoff haften bleibt.

Würde die Carboxylgruppe an einem der beiden Phenyle sitzen, so müßte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoylbenzoësäure gebildet werden; es wird aber nur Benzoësäure und Benzophenon erhalten.

Gegen die Stellung der Carboxylgruppe am Resorcinkern spricht die Laktonbildung: keine der drei Resorcylsäuren bildet ein inneres Lakton. Auch müßte in Analogie mit den Resorcylsäuren viel leichter Kohlensäure abgespalten werden als es geschieht.

Es bleibt demnach nur die Stellung der Carboxylgruppe am Methankohlenstoff übrig, die auch schon nach der Darstellungsweise in Analogie mit der Umlagerung des Benzils zur Benzilsäure zu erwarten ist. Einzelne Derivate der Säure geben auch die für die Benzilsäure charakteristische Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure in genau dem gleichen Ton wie die Benzilsäure selbst.

Die Richtigkeit dieser letzteren Annahme ist endgültig bewiesen durch den Vergleich der Monomethyl- und der Monoäthylverbindung des Laktons mit den Körpern, welche Bistrzycki und sein Schüler[1]) durch Kondensation von Benzilsäure mit Resorcinmonomethyl- und -äthyläther erhalten haben. Die von Bistrzycki als β-Äth- bezw. Methoxyorthooxytriphenylessigsäurelaktone bezeichneten Körper erwiesen sich als vollständig identisch mit den durch Methylierung, bezw. Äthylierung erhaltenen Monomethyl- und Äthylverbindungen.[2])

Die Stellung der Hydroxylgruppen konnte nur indirekt erschlossen werden. Bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin entstehen drei Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_6$ ($C_{20}H_{14}O_3$) und ein vierter Körper, der ein Molekül Wasser weniger enthält: $C_{40}H_{26}O_5$.

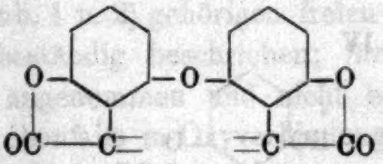
Von diesen Körpern sind zwei farblose Dioxytriphenylessigsäurelaktone. Die zwei übrigen Körper zeichnen sich durch Farbe und intensive Fluoreszenz aus. Die Fluoreszenz

[1]) St. Tarczynski, Dissert., Freiburg, Schweiz (1904).

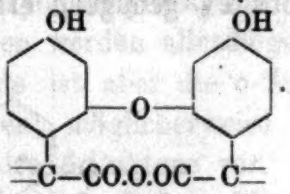
[2]) Hrn. Prof. A. Bistrzycki sei für die liebenswürdige Überlassung von Vergleichsmaterial der beste Dank ausgesprochen, ebenso Hrn. Prof. Groth für seine kristallographische Vergleichung.

läßt aber auf das Vorhandensein einer fluoranartigen Sauerstoffbindung zwischen zwei Molekülen schließen, die erfahrungsgemäß am leichtesten zwischen zwei o-ständigen Hydroxylen geschlossen zu werden pflegt. Den zwei fluoreszierenden Körpern sind also folgende Formeln zuzuschreiben:

I



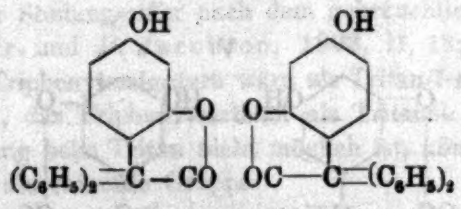
II



Zwischen diesen beiden Formeln entscheidet schon die die Analyse; ein Gehalt von nur fünf Sauerstoffatomen trifft auf Formel I zu; Formel II mit den fluoreszeïnständigen Hydroxylen ist folglich dem Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_6$ zu erteilen, der auch in seinen Eigenschaften viel mehr Ähnlichkeit mit dem Fluoreszeïn besitzt als Körper I.

Vom Fluoreszeïn und verwandten Körpern ist es nicht gelungen, die entsprechende offene Verbindung mit vier freien Phenolhydroxylen herzustellen; es erfolgt unter allen Umständen Wasserabspaltung zwischen den zwei o-ständigen Hydroxylen. Bei der 2,4-Dioxytriphenylessigsäure ist nun noch eine zweite Möglichkeit der Wasserabspaltung für die o-ständigen Hydroxyle gegeben, nämlich die der Laktonbildung mit den Carboxylen. Diese Formel III dürfte dem einen farblosen Dioxytriphenylessigsäurelakton vom Schmelzp. 264° zukommen:

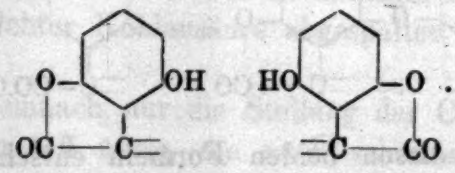
III



Beim Körper I ist ein ähnlicher Grund, der die Ätherbildung verhindern hönnte, nicht vorhanden, da die Carboxylgruppe durch die zweiten Hydroxyle in Beschlag genommen ist. Die Neigung für Ätherbildung ist hier mindestens eben so stark wie beim Fluoreszeïn; der Körper entsteht aus Benzil

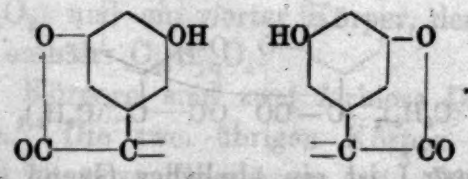
und Resorcin in Gegenwart von Alkalien; selbst geschmolzenes Kali hindert den Schluß der Sauerstoffbrücke nicht. Die Existenzfähigkeit einer dem Äther entsprechenden freien Hydroxylverbindung von der Formel IV ist daher so wenig zu erwarten wie beim Fluoreszeïn; dadurch ist das Fehlen eines dritten theoretisch möglichen farblosen Dioxytriphenylessigsäurelaktons IV genügend erklärt.

IV



Würde unserm Lakton vom Schmelzp. 168° Formel III oder IV zukommen, so müßte es sich in die fluoreszierenden Körper I oder II überführen lassen. Es wurden in dieser Richtung eine ganze Reihe mühsamer und zeitraubender Versuche angestellt, aber ohne Erfolg. Das Lakton läßt sich überhaupt nur in fluoreszierende Substanzen verwandeln, wenn die Carboxylgruppe abgespalten wird; diese Substanzen haben aber keine Ähnlichkeit mit den fluoreszierenden Körpern, die durch Kohlensäureabspaltung aus den Verbindungen der Formel I und II entstehen. Das Lakton vom Schmelzp. 168° kann also nur die Konstitution V besitzen; die metaständigen noch freien Hydroxyle sind hier offenbar durch den Einfluß der meta-Laktonbindung der anderen Hydroxyle räumlich zu ungünstig gelegen, um noch unter Wasserabspaltung auf einander reagieren zu können.

V



Auch das abweichende Verhalten der Säure spricht für eine von den bekannten o- und p-Hydroxylverbindungen verschiedene Konstitution. Es sind z. B. die freien Säuren sämtlicher bis jetzt bekannter o-Triphenylessigsäurelaktone unbeständig und

nicht isolierbar (s. Tab. S. 117); während die 3,5-Dioxytriphenylessigsäure leicht isolierbar und ziemlich beständig ist. Nach den Untersuchungen Wolffs[1]), Hochstetters[2]) und anderer zeichnen sich die δ-Laktone vor den o-Laktonen durch eine größere Beständigkeit aus; damit steht also das Verhalten der 3,5-Dioxytriphenylessigsäure im besten Einklang. Die zu dem Oxyphenylessigsäurelakton und dem Oxydiphenylessigsäurelakton (s. Tab. 1 u. 2) gehörigen freien Säuren werden allerdings auch als beständig beschrieben; für beide ist aber die o-Stellung nur angenommen und nicht bewiesen; möglicherweise liegen hier ebenfalls m-Oxyverbindungen, also δ-Laktone vor. Auch die leichte Bildung der neutralen und basischen Alkalisalze spricht für eine von den o-Laktonen abweichende Konstitution; wenigstens sind von den o-Oxytriphenylessigsäurelaktonen weder neutrale noch basische Salze beschrieben worden.

Die leichte Methylierbarkeit durch Dimethylsulfat ist ebenfalls eine besonders den meta- und paraständigen Hydroxylen zukommende Eigenschaft.[3])

Das Lakton vom Schmelzp. 168° ist demgemäß als 3,5-Dioxytriphenylessigsäurelakton zu bezeichnen.[4])

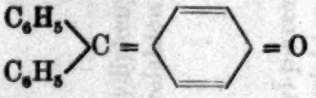
---

[1]) Ann. Chem. **216**, 133.

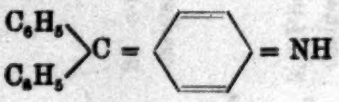
[2]) Daselbst **226**, 355.

[3]) Vgl. daselbst **340**, 207.

[4]) Nachdem die Chemie der Triphenylmethanreihe einen erheblichen Umfang erreicht hat, wäre es vielleicht nicht unzweckmäßig, die Triphenylmethangruppe mit einem eigenen Namen zu belegen, und das Triphenylmethan abkürzend „Tritan" zu nennen. In der vorliegenden Arbeit ist versuchsweise diese Bezeichnung durchgeführt. Den Carboxylgruppen enthaltenden Tritanen wird am einfachsten die Silbe „säure" mit Angabe der Stellungsziffer nach dem gebräuchlichen Schema (Lehrbuch V. Meyer und P. Jacobson, 1903, II, 13; 2. T., S. 105) angehängt. Die Triphenylessigsäure wäre als Tritan-7-säure oder einfacher als Tritansäure, das Triphenylcarbinol als Tritanol zu bezeichnen. Da eine Ketonbildung beim Tritan nicht möglich ist, könnte die Bezeichnung „Tritanon" für die chinoïde Gruppe



benutzt werden, der Körper



Übrigens hat wahrscheinlich schon Pechmann (s. Tab. 16) ein m-3,5-Dioxyphenylessigsäurelakton in Händen gehabt. Er gibt von der 3,5-Dioxyphenylessigsäure an, sie gehe beim Eindampfen bis zur Trockne in eine Verbindung vom Schmelzp. 127°—128° über, die durch Erhitzen mit Wasser wieder die Säure vom Schmelzp. 54° zurückliefere. In dieser leider nicht analysierten Verbindung liegt offenbar das Lakton vor.

---

wäre dann folgerecht mit dem Namen Tritanimin zu belegen. Einige Beispiele mögen den Vorschlag erläutern:

$CH{\equiv}(C_6H_4-NH_2)_3$,

4,4',4''-Triamidotritan (Paraleukanilin).

$C_6H_5-C(OH){=}[C_6H_4-(N(CH_3)_2]_2$,

4,4'-Tetramethyldiamidotritanol (Malachitgrünbase).

$O{=}C_6H_4{=}C{=}(C_6H_4OH)_2$,

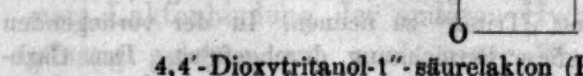
4,4''-Dioxytritanon (Aurin).

$(NH_2.C_6H_4)_3{\equiv}C.Cl$,

4,4',4''-Triamidotritanchlorid (Parafuchsin Rosenstiehl).

$(NH_2.C_6H_4)_2{=}C{=}C_6H_4{=}NH_2Cl$,

Salzsaures 4',4''-Diamidotritanimin (Parafuchsin Nietzki).

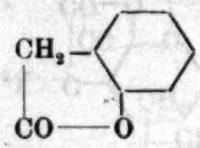
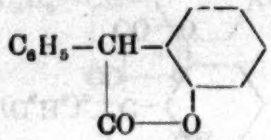
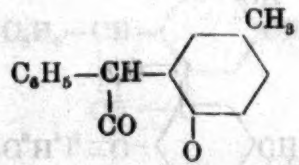
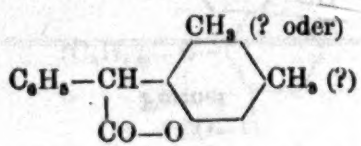


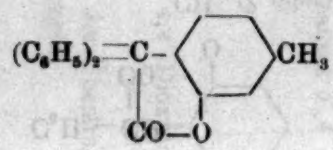
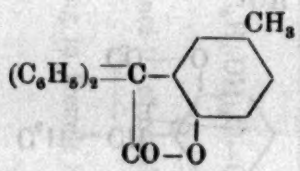
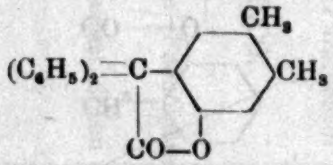
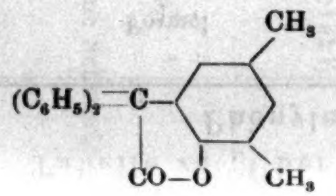
4,4'-Dioxytritanol-1''-säurelakton (Phenolphtalein).

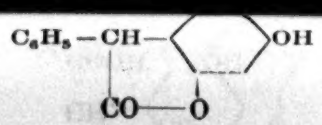
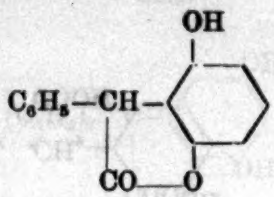
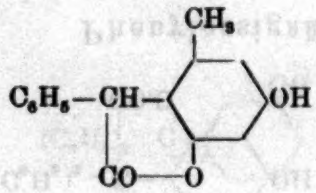
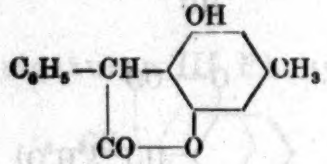
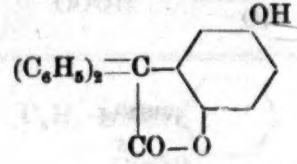
Auch der Übertragung in fremde Sprachen stehen keine Schwierigkeiten entgegen.

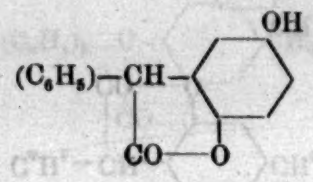
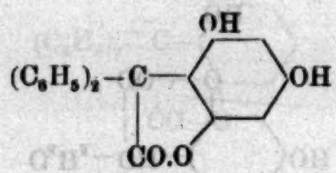
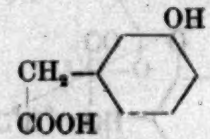
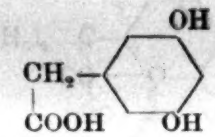
Tabelle zu „Über das 3,5-Dioxytritansäurelakton".

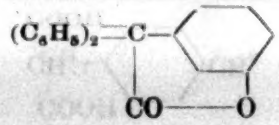
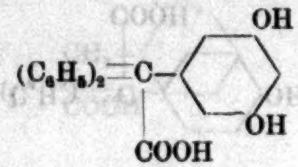
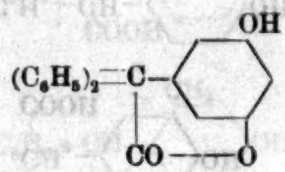
Phenylessigsäuren I o-Laktone.

Name	Formel	Schmelzp.	Verhalten gegen Natron- u. Kalilauge u. Ammoniak	Verhalten gegen Soda	Verhalten beim Erhitzen	Verhalten der dazu gehörigen Säure
1. Oxyphenylessigsäurelakton [1])		29° und 49° labil stabil	Durch heißes Wasser langsam, durch Alkalien sofort gelöst	Sofort gelöst	Siedet unzersetzt bei 236° bis 237°	Sehr beständig; Smp. 137°; geht erst beim Destillieren in d. Lakton über
2. o-Oxydiphenylessigsäurelakton [2])		113°—114°	Sofort gelöst. Natriumsalz beständig und isolierbar	Kalt kaum gelöst; heiß allmählich gelöst	Siedet unter geringer Zersetzung bei 337°	Säure beständig. Schmp. 85°—87°
3. Phenyl-p-kresylessigsäurelakton [3])		160°	—	—	—	—
4. Phenyl-m-kresylessigsäurelakton [3])		122°	—	—	—	—

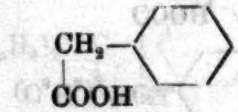
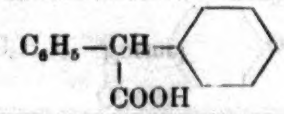
Name	Formel	Schmelzp.	Verhalten gegen Natron- u. Kalilauge u. Ammoniak	Verhalten gegen Soda	Verhalten beim Erhitzen	Verhalten der dazu gehörigen Säure
5. m-Kresyldiphenylessigsäurelakton [4])		126°	Bei mehrstünd. Kochen mit konz. Kalilauge teilweise löslich	Unlöslich	—	Unbeständig
6. p-Kresyldiphenylessigsäurelakton [4])		130°	„ „	Unlöslich	—	Unbeständig
7. 2-Oxy-4,5-dimethyltritansäurelakton [5])		178°	In siedender, verdünnter Kalilauge langsam aufgenommen	Unlöslich	—	—
8. 2-Oxy-3,5-dimethyltritansäurelakton [5])		170°	„ „	Unlöslich	—	—

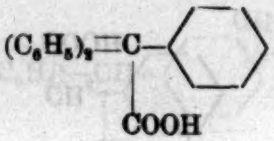
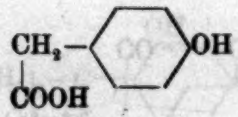
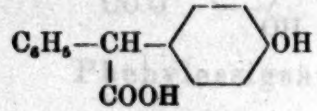
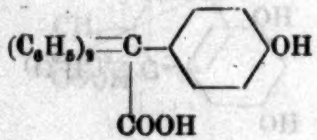
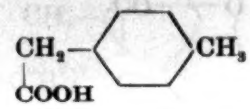
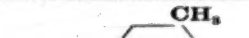
9. Phenylresorcylessigsäurelakton [6])		183°	In Ammoniak sofort löslich. Die Salze sind rote amorphe Substanzen	In Soda beim Kochen gelöst	—	Unbeständig
10. Isophenylresorcylessigsäurelakton [6])		125°	„ „	„ „	—	Unbeständig
11. Phenylorcylessigsäurelakton [6])		172°	—	—	—	—
12. Isophenylorcylessigsäurelakton [6])		155°	—	—	—	—
13. p-Dioxytritansäurelakton [7])		194°	In kalter verdünnter Kalilauge sofort löslich	Kalt nicht löslich	—	Nicht isolierbar

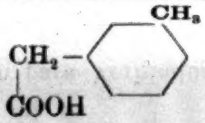
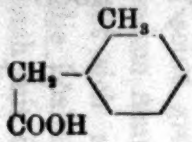
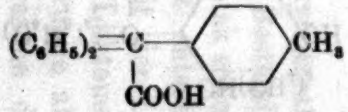
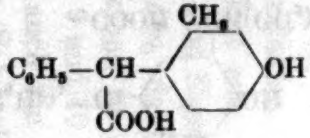
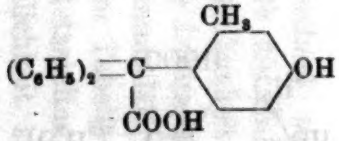
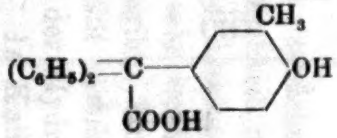
Name	Formel	Schmelzp.	Verhalten gegen Natron- u. Kalilauge u. Ammoniak	Verhalten gegen Soda	Verhalten beim Erhitzen	Verhalten der dazu gehörigen Säure
14. Phenylhydrochinylessigsäurelakton [3])		153°—154°	—	—	—	—
15. 2,4-Dioxytritansäurelakton [15])		264°	In NH_3, KOH, NaOH sehr schwer löslich	Unlöslich	Verdampft unter geringer Zersetzung	—
Phenylessigsäuren II Metaoxyverbindungen.						
16. m-Oxyphenylessigsäure [8])		129°	—	—	—	—
17. 3,5-Dioxyphenylessigsäure [9])		54°	—	—	Geht b. Eindampfen bis zur Trockne in eine Verbind. vom Smp. 127°—128° über	Kristallisiert mit $1\,H_2O$

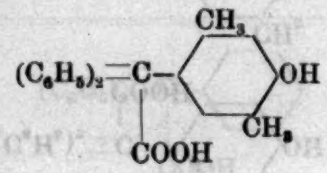
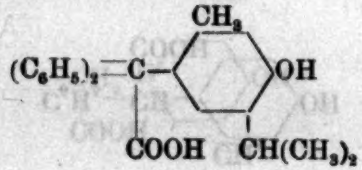
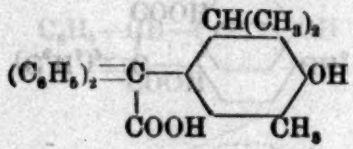
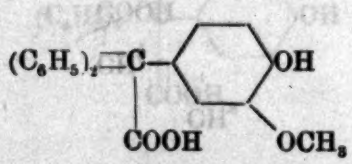
17 a. m-Oxytritansäurelakton [15])		126°	Unlöslich	Unlöslich	Verdampft unter geringer Zersetzung	—
17 b. 3,5-Dioxytritansäure [15])		Unscharf 115°—125°	Leicht löslich	Leicht löslich	Geht langsam schon im Exsikkator, rasch auf dem Wasserbad in d. Lakton über	Kristallisiert mit $2H_2O$
17 c. 3,5-Dioxytritansäurelakton [15])		168°	Leicht löslich	Unlöslich	Spaltet Diphenylmethan ab	—

Phenylessigsäuren III Phenylessigsäuren und Paraverbindungen. S. Anm.

18. Phenylessigsäure [10])		76°	In heißem Wasser löslich	—	Siedet unzersetzt bei 262°	—
19. Diphenylessigsäure [11])		148°	In heißem Wasser löslich	—	—	—

Name	Formel	Schmelzp.	Verhalten gegen Natron- u. Kalilauge u. Ammoniak	Verhalten gegen Soda	Verhalten beim Erhitzen	Verhalten der dazu gehörigen Säure
20. Triphenylessigsäure [12])		255°—258°			Schmilzt unter Zerfall in CO_2 und Triphenylmethan	Konzentrierte Schwefelsäure spaltet Kohlenoxyd ab
21. p-Oxyphenylessigsäure [6])		148°	—	—	Unzersetzt flüchtig	—
22. p-Oxydiphenylessigsäure [3, 6])		173°	In siedendem Wasser zieml. leicht löslich	—	—	Sehr starke Säure
23. p-Oxytriphenylessigsäure [4])		212°	K- u. Na-Salz gummiartig; NH_3-Salz zersetzlich	—	—	Konz. Schwefelsäure spaltet Kohlenoxyd ab
24. p-Tolylessigsäure [13])		91°	—	—	—	—
25. m-Tolylessig-		61°	—	—	—	—

25. m-Tolylessigsäure [13])		61°	—	—	—	—
26. o-Tolylessigsäure [13])		89°	—	—	—	—
27. Diphenyltolylessigsäure [14])		205°	—	—	—	Konz. Schwefelsäure spaltet Kohlenoxyd ab
28. Phenyl-p-kresolessigsäure [5])		118°	—	—	—	—
29. m-Kresyldiphenylessigsäure [4])		212°	—	—	—	—
30. o-Kresyldiphenylessigsäure [4])		190°	—	—	—	Konz. Schwefelsäure spaltet Kohlenoxyd ab

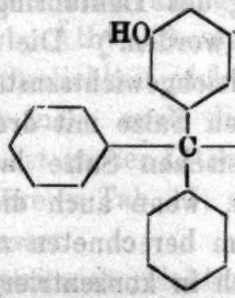
Name	Formel	Schmelzp.	Verhalten gegen Natron- u. Kalilauge u Ammoniak	Verhalten gegen Soda	Verhalten beim Erhitzen	Verhalten der dazu gehörigen Säure
31. Oxy-2,5-dimethyl-tritansäure[5])		236°	—	In überschüssiger Soda heiß löslich	—	—
32. p-Thymol-diphenylessigsäure[5])		197°	Schwer lösliches kristallinisches Natriumsalz	In äquivalenter Menge Soda heiß löslich	—	—
33. p-Carvacrolyl-diphenylessigsäure		241°	Natriumsalz leicht löslich	In überschüssiger Soda heiß löslich	—	—
34. 3-Methoxy-4-oxy-tritansäure		194°	—	Natriumsalz aus konz. Sodalösung auskristallisierend	—	Konzentrierte Schwefelsäure spaltet Kohlenoxyd ab

Anmerkung. Bei den para-Verbindungen ist leichte Löslichkeit in Alkalien nicht besonders angegeben.

Literatur zur Tabelle über Phenylessigsäuren.

[1]) Baeyer und Fritsch, Ber. 17, 973 (1884); Stoermer, Ann. Chem. 313, 83; Ber. 34, 774 (1901). [2]) Bistrzycki und Flatau, Ber. 28, 989 (1895). [3]) Bistrzycki u. Flatau, Ber. 30, 124 (1897). [4]) Bistrzycki und Nowakowski, Ber. 34, 3063 (1901). [5]) Geipert, Ber. 37, 664 (1904). [6]) Simonis, Ber. 31, 2821 (1898); 2812; Cramer, 2813. [7]) Tarczynski, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1904). [8]) Salkowski, Ber. 17, 504 (1884). [9]) Pechmann, Cornelius, Ber. 19, 1449 (1886). Pechmann, Wolmann, Ber. 31, 2016 (1893). [10]) Vgl. V. Meyer und J. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. II, 1. Teil, S. 596 (1902). [11]) Ebenda 2. Teil, S. 91. [12]) Ebenda 2. Teil, S. 168. [13]) Radziszewsky, Wispek, Ber. 15, 1747; 18, 1281; Claus, Kroseberg, Ber. 20, 2051; 24, 3965. [14]) Bistrzycki und Wehrbein, Ber. 34, 3079 (1801). [15]) Verfasser.

II. Über das 3,5-Dioxytritansäurelakton,



Das 3,5-Dioxytritansäurelakton zeichnet sich zunächst durch seine große Beständigkeit aus. Ob die Unlöslichkeit in kochendem Ammoniak schon eine Eigentümlichkeit des Laktons ist, läßt sich nicht entscheiden, da die Literatur sehr wenig über die Löslichkeit der Laktone in Ammoniak angibt. Ein Vergleich mit den Laktonen 9 und 10 der Tabelle läßt sowohl die dritte Phenylgruppe als auch die Metastellung der Hydroxylgruppe als Ursache der Schwerlöslichkeit zu. In Kali- und Natronlauge ist zwar das Lakton schon in der Kälte leicht löslich; diese Erscheinung gestattet aber über die Festigkeit der Laktonbindung keinen Schluß; sie ist nämlich nicht an diese, sondern an das freie Hydroxyl geknüpft, das die Sprengung der Laktonbindung einzuleiten scheint. Sowie das freie Hydroxyl durch einen Acetyl-, einen Benzoyl- oder einen Alkylrest festgelegt ist, verschwindet die leichte Löslichkeit; kochende Kalilauge greift die Monoacetyl- und Benzoylverbindung sehr lang-

sam, die Methylverbindung wenig rascher an. Dementsprechend sind auch sowohl der 3,5-Dioxytritansäureäther wie das Mono-m-oxytritansäurelakton in kochender Kalilauge fast unlöslich. Die Laktone 5, 6, 7, 8 der Tabelle zeigen dieselbe Schwerlöslichkeit in Alkali, während das Oxylakton 13 wieder leicht löslich ist.

Das Lakton läßt sich auch, obwohl die einatomigen Salze der Säure neutral reagieren, nicht titrieren; vermutlich hängt dies mit der Mitwirkung des Hydroxyls, das bei der Aufspaltung zuerst ein alkalisch reagierendes Phenolsalz bildet, zusammen. Das Carboxyl ist nur dann neutralisiert, wenn gleichzeitig eine gewisse Menge des Alkalis von dem Phenol in Beschlag genommen ist; man kommt daher nicht zu einer scharfen Grenze. Ähnliche Erscheinungen bei der Titration mehrbasischer Säuren sind auf das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes zwischen Oxysäuresalz, Lakton und Alkali, also auf eine Rückbildung des Laktonrings unter Abspaltung von Alkali zurückgeführt worden.[1]) Die Erklärung trifft hier kaum zu; denn dieser Gleichgewichtszustand müßte auch bei Rücktitration der basischen Salze mit drei Atomen Metall erreicht werden. Die basischen Salze lassen sich aber mit scharfer Grenze titrieren, wenn auch die gefundenen Werte zum Teil etwas hinter dem berechneten zurückbleiben.

Ammoniak wirkt auch in konzentrierter, wäßriger Lösung nicht auf das Lakton ein. Aus o-Oxydiphenylessigsäurelakton bildet sich nach der Angabe Cramers[2]) schon in der Kälte das Amid. Ebenso sind Phenylhydrazin und Hydroxylamin ohne Einwirkung. Trägt man in die kochende alkoholische Lösung des Laktons Natrium ein, so erhält man nur das basische Salz der Oxysäure. Gegen Salzsäure ist das Lakton unempfindlich; es wird durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in seine kochende alkoholische Lösung nicht verändert; auch eine Salzbildung ist nicht zu beobachten. Bei der trockenen Destillation wird das Lakton zersetzt; schon bei dem niedrigen Vacuum einer gewöhnlichen Wassersaugpumpe destilliert es indes zum Teil ohne Zersetzung über.

Die Tritansäure spaltet schon beim Schmelzen Kohlen-

[1]) Baeyer und Villiger, Ber. 30, 1958 (1897); Hans Meyer, Wiener Mon. 19, 712 (1898).

[2]) Ber. 31, 2813 (1898).

säure ab; diese Erscheinung zeigt keine der dargestellten Oxytritansäuren; es liegt dies aber wohl daran, daß sämtliche Säuren schon unter dem Schmelzpunkt in Laktone, bezw. Säureanhydride übergehen.

Eine Eigentümlichkeit, die wie die Kalilöslichkeit auf dem Vorhandensein der freien Hydroxylgruppe zu beruhen scheint, ist die Fähigkeit der 3,5-Dioxytritansäure, verschiedene Lösungsmittel beim Auskristallisieren aufzunehmen. Aus wäßrigen Lösungen fällt die Säure mit einem Molekül Wasser, aus alkoholischer mit einem Molekül Alkohol, aus Äther mit einer unbestimmten Anzahl Moleküle Äther aus. Die Kristalle mit Wasser und Alkohol sind ziemlich beständig; bei raschem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen geht das Wasser erst zwischen 120° und 130°, der Alkohol gegen 148° unter Aufschäumen fort; die Ätherkristalle beginnen sofort, aus dem Äther herausgenommen, den Äther abzugeben und werden porzellanartig weiß. Methyl-, Äthyl-, Acetyl- und Benzoylverbindungen zeigen diese Eigentümlichkeit nicht. Außer der freien Hydroxylgruppe scheint indes auch die m-Stellung eine Rolle zu spielen; wenigstens ist in der Literatur nur noch von der 3,5-Dioxyphenylessigsäure (s. Tab. 17) erwähnt, sie kristallisiere mit einem Molekül Wasser.

Das 3,5-Dioxytritansäurelakton selbst wurde aus allen Lösungsmitteln rein erhalten; dagegen enthalten die aus Benzol gewonnenen Kristalle des 2,4-Dioxytritansäurelaktons Kristallbenzol.

Von den neutralen Salzen der 3,5-Dioxytritansäure kristallisieren Kalium- und Ammoniumsalz aus Wasser mit 2 Mol. Wasser, aus Alkohol mit 2 Mol. Alkohol; das Wasser wird beim Umkristallisieren aus Alkohol durch Alkohol verdrängt. (In den wasser- und ätherhaltigen Kristallen der freien Säuren werden Wasser und Äther ebenfalls durch Alkohol ausgeschieden.) Das Natriumsalz kristallisiert aus Wasser ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser, nimmt aber merkwürdigerweise keinen Alkohol auf. Die basischen Salze mit drei Atomen Metall, die in wäßriger Lösung hergestellt sind, sind außerordentlich hygroskopisch und gleichzeitig gegen Kohlensäure und Sauerstoff empfindlich; die Analyse des Natriumsalzes ergab einen Gehalt von viereinhalb Molekülen Kristallwasser. Ganz auffallend ist die Gier, mit

der die basischen Salze Alkohol absorbieren. Um die aus konzentrierten alkalischen Lösungen auskristallisierten Salze vom Alkali zu befreien, wurde an der Saugpumpe der Kristallbrei, da die Salze in Wasser spielend löslich sind, mit Alkohol übergossen, wobei der größte Teil scheinbar ungelöst blieb. Die so gereinigten Kristalle gaben bei der Analyse Zahlen, die trotz alles Kopfzerbrechens sich mit der Theorie nicht in Einklang bringen ließen, trotz aller Wiederholung aber (s. experimenteller Teil) die gleichen blieben. Endlich löste sich das Rätsel. Die wasserhaltigen Kristalle sind in Alkohol ebenso spielend löslich, wie in Wasser, gehen aber so schnell in die in Alkohol schwerlösliche, Kristallalkohol enthaltende Form über, daß während des Überschüttens der Kristalle auf der Nutsche unter voller Tätigkeit der Pumpe fast die ganze Menge oberhalb des Filters ausfällt und zurück bleibt, ehe die Lösung Zeit hat, als solche das Filter zu passieren. Diese alkoholhaltigen Kristalle sind zwar ebenfalls hygroskopisch, aber bedeutend beständiger als die wasserhaltigen; in Alkohol können sie ohne Veränderung gekocht werden.

Die basischen Salze des 3,5-Dioxytritansäurelaktonäthers zeigen dieselbe Schwerlöslichkeit in Alkohol, ohne indes Kristallalkohol zu enthalten.

Den Alkalisalzen wurde eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, einmal, weil überhaupt in der ganzen Tritangruppe Alkalisalze von Oxysäuren in recht geringer Zahl beschrieben sind, obwohl sie für physikalisch-chemische Untersuchungen nicht ohne Wert sein dürften; dann, weil in der Literatur die Tritansäure als auffallend schwache Säure, die zur Salzbildung kaum fähig ist, angegeben wird.

Kristallisierte Salze von laktonbildenden Tritansäuren sind überhaupt noch nicht bekannt. Von den übrigen Tritansäuren scheinen nur die acetylierte 4-Oxy-2,5-dimethyltritansäure (s. Tab. 31) sowie die p-Thymolyldiphenylessigsäure (s. Tab. 32) und die 3-Methoxy-4-oxytritansäure (No. 34) kristallinische Natriumsalze geliefert zu haben; analysiert ist nur das Salz der ersteren. Basische Salze von Oxytritansäuren sind meines Wissens überhaupt nicht dargestellt worden. Die Alkalisalze sind aber abgesehen von dem theoretischen Interesse noch von erheblichem methodischen Wert, weil sie für Tritansäurelaktone

einen Weg bieten, die Carboxylgruppe abzuspalten, und damit die Überführung in fluoreszierende Verbindungen ermöglichen.

Die 3,5-Dioxytritansäure ist eine auffallend starke Säure; sie ist in ganz verdünnter Soda- und Ammoniaklösung schon in der Kälte sehr leicht löslich; Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind neutral reagierende, beständige, schön kristallisierende Salze; Kalium- und Natriumsalz lassen sich aus Wasser unter sehr geringer Zersetzung umkristallisieren; nur das Ammoniumsalz erleidet beim Erhitzen in wäßriger Lösung eine etwas stärkere Zersetzung in Ammoniak und Lakton. Trocken erhitzt schmilzt das wasserhaltige Ammoniumsalz unter Umwandlung in das Lakton und Abspaltung von Ammoniak bei dem Schmelzpunkt des Laktons selbst, bei 168°, das alkoholhaltige Ammoniumsalz bei dem Schmelzpunkt der alkoholhaltigen Säurekristalle gegen 143°. Durch Kohlensäure erleiden die Alkalisalze bei sehr langer Einwirkung eine geringe Zersetzung unter Umwandlung in das Lakton; aus den Lösungen der basischen Salze fällt Kohlensäure das neutrale Salz, nicht etwa die Säure selbst, aus. Auch verdünnte Essigsäure zersetzt die Salze verhältnismäßig sehr langsam. Zunächst bleibt die mit verdünnter Essigsäure angesäuerte Lösung der Salze klar. Allmählich beginnt die Abscheidung der Säure, aber selbst nach einigen Stunden enthält die Lösung noch Alkalisalze; Salzsäure fällt dann noch beträchtliche Mengen Säure aus. Der mit Essigsäure gewonnene Niederschlag aus konzentrierteren alkalischen Lösungen enthält sogar häufig noch unzersetztes Monokaliumsalz der Säure.

Die Methylierung der beiden Phenolhydroxyle erschwert die Bildung der Salze und mindert ihre Löslichkeit. Die Dimethyl-3,5-Dioxytritansäure löst sich in Soda und Ammoniak erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad; die Alkalisalze lösen sich bedeutend schwerer, als die entsprechenden Salze der nicht methylierten Säure und kristallisieren schon aus verdünnten Lösungen aus. Das Silbersalz der Dimethoxytritansäure ist infolge der Unschädlichmachung der Phenolhydroxyle beständiger als das der Säure; es läßt sich aus Wasser in kleinen Mengen umkristallisieren, während sich das Silbersalz der Säure beim Erwärmen in wäßriger Lösung tiefbraun färbt und zersetzt wird.

Die basischen Salze reagieren, wie schon gesagt, stark alkalisch und ziehen an der Luft Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff an. Beim Erhitzen erleiden sie eine eigentümliche Umwandlung, von der noch im übernächsten Abschnitt die Rede sein wird.

Trägt man die neutralen oder basischen Salze in Acetyl- oder Benzoylchlorid ein, so setzt sich nur ein Metallatom mit dem Chlorid um; man erhält die Monoacetyl- bezw. Benzoylverbindung des Laktons; die Neigung zur innern Esterbildung ist weit größer als die zur Reaktion mit Acetyl- und Benzoylchlorid. Dementsprechend geben weder die Alkalisalze noch das Silbersalz durch Kochen mit Jodäthyl einen Ester; auch das Lakton kann durch Salzsäure oder Schwefelsäure und Alkohol nicht esterifiziert werden; das Lakton leistet also der Esterifizierung noch größeren Widerstand als die Tritansäure. Erst wenn in alkalischer Lösung die beiden Phenolhydroxyle ätherifiziert sind, ist auch die Carboxylgruppe der Methylierung zugänglich. Man erhält bei der Behandlung mit Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat neben dem Mono- und Dimethyl-, bezw. äthyläther auch die Trimethyl- bezw. äthylverbindung, die nun der Abspaltung der Äthylgruppe einen ebenso großen Widerstand entgegensetzt wie der Einführung. Erst bei tagelangem Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder wiederholtem Eindampfen bis zur Trockne gelingt es, einen geringen Teil des Esters in den Dimethyläther zurückzuverwandeln. Durch Kochen mit Acetylchlorid läßt sich der Dimethyläther, der durch Kali, wie zu erwarten, nicht angegriffen wird, in geringer Menge in den Monomethyläther überführen.

Eigentümlich ist das Verhalten der Ester und Äther gegen konz. Schwefelsäure. Die Benzilsäure gibt mit diesem Reagens die bekannte Rotfärbung; die Fähigkeit zu dieser Reaktion ist in der Dioxytritansäure selbst verschwunden; sie taucht aber wieder auf und zwar ohne jede Veränderung der Nuance des Rots, wenn die Möglichkeit zur Laktonbildung genommen ist, in dem Di- und Trimethylderivat der Säure. Die Reaktion hat also offenbar mit der Hydroxylgruppe der Benzilsäure nichts zu tun, sondern hängt lediglich mit der Carboxylgruppe zusammen. Es wäre vom Standpunkt der Farbtheorie vielleicht nicht unwichtig, der Sache nachzugehen. In der Benzilsäure

selbst ist immer noch eine chinoide Umlagerung denkbar, um die Färbung darauf zurückzuführen.

$$(C_6H_5-\overset{\overset{COOH}{|}}{C}-OH-C_6H_5)_2 \qquad C_6H_5-\overset{\overset{COOH}{|}}{C}=C_6H_4=C_6H_4=\overset{\overset{COOH}{|}}{C}-C_6H_5$$

Bei der Di- und Trimethyldioxytritansäure ist dieser Fall ausgeschlossen; es muß also hier eine andere Gruppe chromophore Eigenschaften haben. Vielleicht hängt die Farbe mit

$$(C_6H_5)_2=\overset{\overset{COOH}{|}}{C}-C_6H_3(OCH_3)_2$$

einer Anhydrisierung der Säure zusammen, die bei der Trimethylverbindung allerdings die Abspaltung des Estermethyls voraussetzen würde. Klinger und Lonnes[1]) haben über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzil vor längerer Zeit Mitteilungen in den Berichten veröffentlicht; seitdem ist meines Wissens nichts mehr erschienen. Im zweiten Teil der Arbeit wird noch einmal darauf zurückzukommen sein.

Nach A. Bistrzycki spalten die p-Oxytritansäuren und andere Substitutionsprodukte der Tritansäure[2]) sowie die letztere selbst[3]) beim Lösen in konz. Schwefelsäure quantitativ Kohlenoxyd ab. Bistrzycki hat diese Reaktion auch für eine Reihe anderer tertiärer Säuren festgestellt.[4]) Es war daher von besonderem Interesse, auch bei dem 3,5-Dioxytritansäurelakton die Einwirkung der konz. Schwefelsäure zu untersuchen; auch der 2,6-Dioxytritansäurelaktonäther wurde einer achtstündigen Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbad unterworfen. Beide Körper zeigen die Reaktion Bistrzyckis nicht, sondern gehen glatt in Monosulfosäuren über. Die Reindarstellung der 3,5-Dioxytritansäurelaktonsulfosäure selbst bot große Schwierigkeiten und konnte noch nicht durchgeführt werden; doch gelingt die Darstellung ihrer Salze — analysiert wurde das Ammoniumsalz — leicht. Die Sulfosäure ist eine sehr starke Säure, die aus Ammoniumsulfat

---

[1]) Ber. 29, 734, 2152 (1896).

[2]) Bistrzycki mit Herbst, Ber. 34, 3074, 3078 (1901); mit Zurbriggen, Ber. 36, 3558 (1903); mit Schick, Ber. 37, 656 (1904); mit Gyr, Ber. 37, 662 (1904).

[3]) Ber. 38, 839 (1905).

[4]) Daselbst.

Schwefelsäure freimacht; sie selbst ist wie ihre Salze sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, nicht löslich in Äther. Die Sulfosäure der 2,6-Dioxytritansäure konnte als solche kristallinisch erhalten werden. Das Verhalten des 2,6-Dioxytritansäurelaktonäthers ist umso auffallender, als er durch Salzsäure leicht Kohlensäure verliert.

Die Reaktion Bistrzyckis ist also zum mindesten bei Wasserbadtemperatur keine allgemeine. Die in der Tabelle angeführten, Kohlenoxyd abspaltenden Säuren (23, 27, 30, 34) tragen in p-Stellung einen Substituenten, vielleicht begünstigt der p-Substituent die Reaktion. Die Annahme, die Laktonbindung hindere die Abspaltung, ist nicht wahrscheinlich; sie müßte bei dem 2,6-Dioxytritansäurelaktonäther sonst auch die Abspaltung durch Salzsäure verhindern. Auch werden aus der Schwefelsäurelösung die 2,5-, sowie die 2,6-Dioxytritansäuresulfosäuren als Carbonsäuren, nicht als Laktone erhalten; die Laktonbindung wird also doch aufgespalten.

Sowohl die wäßrigen Lösungen der 2,6- als auch der 3,5-Dioxytritansäuresulfosäure reagieren mit Eisenchlorid. Die rote Lösung der ersteren wird dunkelrot, die farblose Lösung der zweiten bezw. ihres Ammoniumsalzes, färbt sich prachtvoll rotviolett; die Färbung erinnert mehr an die β-Resorcylsäure- als an die Resorcinfärbung.

Von allen Derivaten der 3,5-Dioxytritansäure und ihres Laktons kehrt nur in der Sulfosäure die Farbenreaktion des Resorcins wieder; auch die freie 3,5-Dioxytritansäure selbst zeigt die Reaktion nicht. Vielleicht bietet die Sulfosäure einen aussichtsreichen Weg, um der Ursache dieser noch nicht aufgeklärten, für so viele Phenole charakteristischen Reaktion nachzugehen.

Die beigefügte Tabelle enthält die Triphenylessigsäuren, die bis jetzt dargestellt und mir bekannt geworden sind, sowie zum Vergleich einige andere Phenylessigsäuren. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus der Tabelle nicht herauslesen; es ist dies auch nicht zu erwarten, da die Vergleichsreihen viel zu lückenhaft sind.

Es sei indes kurz auf eine zweimal auftretende Regelmäßigkeit in den Schmelzpunkten hingewiesen.

Die Differenzen zwischen den Schmelzpunkten der Mono-,

Di- und Triphenylessigsäure sind 72 und 108; sie stehen im Verhältnis von 2:3 (2 × 36:3 × 36). Genau dasselbe Verhältnis weisen die Differenzen zwischen den p-Oxymono-, di- und triphenylessigsäuren auf (26:39 = 2 × 13:3 × 13). Damit ist die Reihe der vergleichbaren Mono-, Di- und Triphenylessigsäuren bereits erschöpft; hypothetisch sind in vier weiteren Reihen die noch fehlenden Glieder ergänzt.

			p-Oxy-		p-Methyl-	
1. Phenylessigsäure	76	72	148	26	91	46
2. Diphenylessigsäure	148		174 (173)		137 [1])	
3. Triphenylessigsäure	256	108	213 (212)	39	206 (205)	69

m-Dioxylakton		o-Oxylakton		p-Dioxylakton	
128	16	103 [1])	10	129 [1])	26
144	24	113	15	155 (154)	39
168		128		194	

Wird in den Phenylessigsäuren ein Methyl durch ein Hydroxyl ersetzt, so liegt der Schmelzpunkt der hydroxylierten Verbindung bedeutend höher als der der methylierten. Der Unterschied schwankt zwischen 48° und 68°.

Nr. der Tabelle	Schmelzp. der Methylverbindung	Schmelzp. der Hydroxylverbind.	Differenz
26 u. 1	89°	137°	48°
2 u. 21	91°	148°	57°
25 u. 16	61°	129°	68°
4 u. 9	122°	183°	61°
3 u. 14	106°	154°	48°
6 u. 13	130°	194°	64°

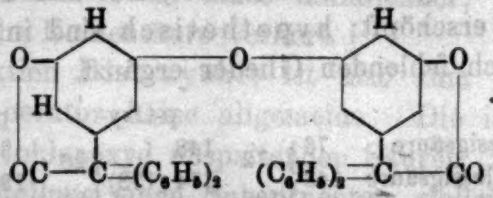
Abweichend von den übrigen beträgt der Unterschied zwischen der p-Methyl- (No. 27) und der p-Oxytriphenylessigsäure (No. 23) nur 7°, der Schmelzpunkt der p-Oxytriphenylessigsäure hat auch insofern etwas auffallendes, als er durch die Einführung eines Methyls nicht verändert wird; die m-Kresyldiphenylessigsäure (No. 29) schmilzt ebenfalls bei 212°.

Die 3,5-Dioxytritansäure dürfte dank der Fähigkeit, verschiedene Lösungsmittel [2]) in ihre Kristalle aufzunehmen, und dank der Eigenschaft ihres Laktons, ihrer Salze und ihrer übrigen Derivate, durchwegs schöne, meßbare Kristalle zu

[1]) Hypothetisch.
[2]) Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol.

bilden, vielleicht nicht ungeeignet zu kristallographisch vergleichenden Untersuchungen sein.

III. Konstitution und Eigenschaften des 3,5-Dioxytritansäurelaktonäthers,



Der als 3,5-Dioxytritansäurelaktonäther bezeichnete Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{26}O_5$ spaltet beim Erhitzen Diphenylmethan ab; er besitzt also die Gruppe $(C_6H_5)_2C$. Er liefert schön kristallisierende Kalium- und Natriumsalze, die auf ein Molekül vier Atome Metall enthalten. Die Lösung derselben reagiert alkalisch; zur Neutralisation verbraucht die Lösung so viel Säure, als zwei Atomen Metall entspricht. Zwei Atome müßen also an Phenolhydroxyle, zwei an Carboxyle gebunden sein. Der Körper löst sich selbst in kochender Kalilauge nicht; die Carboxylgruppe ist also nicht frei, sondern laktonartig gebunden. Das Hydroxyl des Laktons ist, wie gesagt, phenolartiger Natur; die Carboxylgruppe muß also, wie es schon nach der Bildungsweise zu erwarten war (s. exp. Teil), an dem Methankohlenstoffatom sitzen. Die höchste Zahl der aufnehmbaren Methylgruppen beträgt wie die der Metallatome vier; das fünfte Sauerstoffatom kann daher nicht einem Hydroxyl angehören, sondern muß ätherartig gebunden sein. Der Äther schließt sich in seinem ganzen Verhalten eng an das 3,5-Dioxytriphenylessigsäurelakton an; daraus folgt dieselbe Stellung der Hydroxylgruppen wie in diesem Lakton selbst. Der Körper ist daher als Äther dieses Laktons aufzufassen.

In dem 3,5-Dioxytritansäurelakton hängt die Leichtlöslichkeit in Kalilauge und in Alkohol und die Schwerlöslichkeit in Benzol von der freien Hydroxylgruppe ab; sowie dieselbe esterifiziert ist, schlagen beide Eigenschaften in das Gegenteil um. In dem 3,5-Dioxytritansäurelaktonäther fehlt die freie Hydroxylgruppe; der Körper ist demgemäß sehr schwer löslich in Kalilauge und in Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol. Charakteristisch für das 3,5-Lakton ist die außerordentliche

Schwerlöslichkeit seiner basischen Alkalisalze in Alkohol; ganz entsprechend sind auch die basischen Salze seines Äthers in Alkohol sehr schwer löslich.

Mit Dimethylsulfat liefert der Äther dreierlei Verbindungen. Die Dimethylverbindung

$$[(C_6H_5)_2(C_6H_3.OCH_3)C.COOH]_2.O$$

und die Tetramethylverbindung

$$[(C_6H_5)_2(C_6H_3.OCH_3)C.COOCH_3]_2O$$

entsprechen in ihren Eigenschaften (s. die Trennungsmethode) durchaus den zugeschriebenen Formeln. Dagegen ist die Konstitution des dritten Methylderivates nicht ganz klar, möglicherweise liegt ein halbseits methylierter Äther vor:

$$(C_6H_5)_2\,C.\overline{CO.(C_6H_3.O}/O.(C_6H_3.OCH_3)(C_6H_5)_2.COOCH_3.$$

Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen spaltet der 3,5-Dioxytritansäurelaktonäther ebenso wie das Lakton mit großer Leichtigkeit Diphenylmethan ab. Er entspricht darin wieder durchaus dem 3,5-Dioxytritansäurelakton.

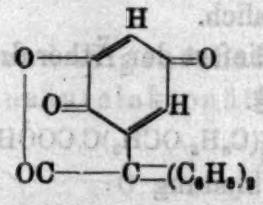
IV. Über die Umwandlung des 3,5-Dioxytritansäurelaktons in fluoreszierende Substanzen.

In den bis jetzt bekannten fluoreszierenden Tritanderivaten, die mit Hilfe des Resorcins dargestellt worden sind, werden die Hydroxylgruppen als in der 2,4-Stellung befindlich angenommen. Es war von großem theoretischen Interesse, ob das Lakton mit seinen 3,5ständigen Hydroxylgruppen ebenfalls fluoreszierende Substanzen zu liefern vermöchte. Von vornherein schienen zwei Wege für diesen Übergang geboten: einmal die Wasserentziehung, um die Ätherbindung der fluoresceïnartigen Körper herzustellen — Rich. Meyer hat diesen Weg bei dem Tetraoxybenzophenon[1]) mit Erfolg eingeschlagen — und zweitens Oxydation, um den Resorcinrest in chinoïde Form überzuführen.

Eine lange Reihe mühevoller Kondensations- und Oxydationsversuche verlief ohne Ergebnis; die Oxydation mit Bleisuperoxyd liefert zwar einen gefärbten Körper, der aber nicht fluoresziert. Die Analyse ergab für diesen Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_4$; der auffallend hohe Sauerstoffgehalt

[1]) Ber. 30, 970.

rührt vielleicht von einer Oxydation des Körpers zu einem Parachinon her:

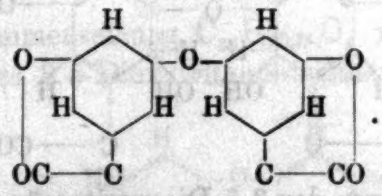


Zum Ziel führte endlich eine Methode, deren Brauchbarkeit am wenigsten zu erwarten war: die Spaltung mit Kali. Aber die zunächst erhaltenen Körper zeigten schon durch ihre Zusammensetzung, daß die Reaktion viel komplizierter verlaufen sein müßte, als für theoretische Schlußfolgerungen nützlich war. Das Lakton wird, wie schon erwähnt, in der nach der üblichen Methode vorgenommenen Kalischmelze bei Temperaturen bis 320° kaum verändert. Erhitzt man aber das Lakton für sich auf 270° und gießt in die Schmelze auf 240° erwärmtes, ohne Wasserzusatz geschmolzenes Kali, so tritt unter stürmischer Reaktion und Entwicklung von etwas Diphenylmethandämpfen eine vollständige Umwandlung ein. Dabei werden Resorcin, β-Resorcylsäure, Benzoësäure und vier neue Körper gebildet, eine farblose und drei braungefärbte Substanzen, von denen die alkalische Lösung der einen tief veilchenblau, die der zweiten grün und die der dritten rot fluoresziert. Der grün fluoreszierende Körper entsteht auch neben braunen Schmieren, wenn das Lakton im Einschlußrohr mit konz. Salzsäure erhitzt wird. Er hat die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_4$, unterscheidet sich also von dem doppelt genommenen Lakton durch ein Minus von 2 CO und ein Plus von zwei Wasserstoff. Auffallend gering ist der Sauerstoffgehalt, insbesondere, wenn man die dritte Bildungsweise des Körpers in Betracht zieht. Er entsteht nämlich auch beim trocknen Erhitzen der basischen Salze auf ungefähr 240°, aber nur bei Sauerstoffzutritt; es muß also trotz des geringen Sauerstoffgehalts noch ein Oxydationsvorgang mit der Bildung verbunden sein.

Noch verwickelter wird die Sache, wenn man die letzte Bildungsweise näher verfolgt. Die basischen Salze kristallisieren — es sind im folgenden immer die verdoppelten Molekulargrößen angenommen — mit zwei Molekülen Alkohol und acht Molekülen Wasser. Erhitzt man die Salze auf 110°—130°, so verlieren

sie den Alkohol, aber nur die Hälfte des Wassers. Das getrocknete Salz löst sich in Wasser glatt auf. Versetzt man aber nun mit Mineralsäuren, so fällt ein mißfarbener, von dem ursprünglichen Ausgangsmaterial, der Dioxytritansäure, gänzlich verschiedener Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf dem Wasserbad die Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_7$ aufweist. Er ist auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen. In Benzol löst er sich schon in der Kälte.

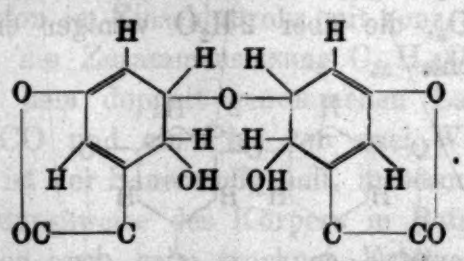
Die Löslichkeit in Benzol tritt bei den Derivaten der 3,5-Dioxytritansäure regelmäßig dann ein, wenn die metaständigen Phenolhydroxylgruppen besetzt sind. Die freie Säure mit zwei freien Hydroxylgruppen ist unlöslich; das Lakton mit einer freien Hydroxylgruppe ist in kochendem Benzol löslich; die Derivate ohne freie Hydroxylgruppe — Acetyl-, Benzoyl-, Äthylverbindungen — sind schon in kaltem Benzol leicht löslich. Wenn man daraus auf den vorliegenden Körper schließen darf, müssen in demselben die freien Hydroxylgruppen gebunden sein; das ist nur möglich, wenn Ätherbildung eingetreten ist. Die Annahme einer Ätherbindung ist auch durch die aus der ungeraden Zahl der Sauerstoffatome folgende Verdoppelung der Molekulargröße sehr nahe gelegt. Der Körper hat die Laktonnatur behalten: er ist in Soda und Ammoniak nicht löslich, in Natron und Kalilauge sogar ein wenig schwerer löslich als das ursprüngliche Lakton. Daraus ergäbe sich die Formel $C_{40}H_{26}O_5$, die aber $2H_2O$ weniger enthält als der Analyse entspricht.



Nun kann derselbe Körper auch noch auf andere Weise, durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die alkalische Lösung der 3,5-Dioxytritansäure erhalten werden. Der Körper ist also kein reines Wasserabspaltungsprodukt, sondern verdankt sein Entstehen in erster Linie einer Oxydation. Das Mehr an Wasser rührt wahrscheinlich von einer oxydativen Anlagerung von Wasser her, die hier gleichzeitig zu dem Verlust des aromatischen Charakters führen muß. Damit steht

die gänzliche Veränderung der Eigenschaften im Einklang und ebenso die Tatsache, daß durch Erhitzen auf über 200° der Körper zum Teil wieder in das Lakton zurückverwandelt wird; durch die Abspaltung des addierten Wassers wird unter gleichzeitiger Sprengung der Ätherbindung die Doppelbindung und damit der aromatische Charakter wieder hergestellt. Ebenso wenig wie der Körper selbst kristallisiert, liefert er mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid, Dimethylsulfat kristallisierende oder überhaupt faßbare Derivate, so daß ein direkter Nachweis der Hydroxylgruppen leider nicht geführt werden konnte.

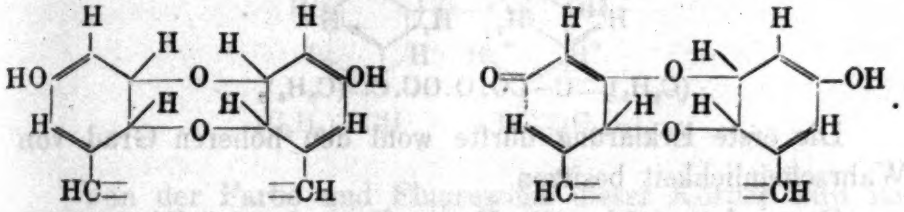
Resorcin wird durch Schmelzen mit Natron in Phloroglucin übergeführt[1]); die neue Hydroxylgruppe tritt also in m-Stellung zu den vorhandenen Hydroxylen. Die m-Stellung ist bei der 3,5-Dioxytritansäure durch das Methankohlenstoffatom besetzt; das dritte Hydroxyl ist also in para- oder in ortho-Stellung anzunehmen. Da Pyrogallol (1, 2, 3) synthetisch überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte, während Oxyhydrochinon (1, 2, 4) sowohl durch Schmelzen von Hydrochinon mit Ätznatron[2]) als auch durch Behandlung von Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure[3]) erhalten wurde, scheint die leichter eingenommene Hydroxylstellung die 1, 2, 4-Stellung zu sein; die Hydroxylgruppe würde dann hier dem Methankohlenstoff benachbart sein.



Die zwei Isomeren der 3,5-Dioxytritansäure, in denen eine Hydroxylgruppe dem Methan benachbart ist, spalten leichter Kohlensäure ab, als die 3,5-Dioxytritansäure; die benachbarte Hydroxylgruppe lockert also die Carboxylbindung. Dieser Einfluß kommt offenbar zur Geltung, wenn man die Salze der

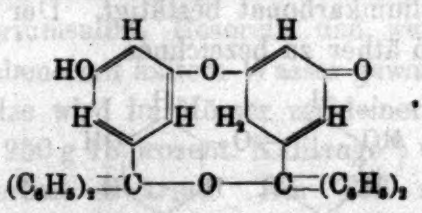
[1]) Barth, Schreder, Ber. 12, 504 (1879).
[2]) Barth, Schreder, Wien. Mon. 4, 176 (1883).
[3]) Thiele, Ber. 31, 1248 (1898).

3,5 Dioxytritansäure oder vielmehr des bei 100° entstandenen Tetroxyäthers weiter bis über 200° erhitzt; die Carboxylgruppen werden abgetrennt; gleichzeitig tritt zwischen neuen o-ständigen Hydroxylen Wasser aus unter Bildung einer zweiten Ätherbindung. Der, wie erwähnt, auch zur Bildung des fluoreszierenden Körpers notwendige Sauerstoff dient vielleicht der Oxydation des einen Resorcinrestes zu einem Chinon, ähnlich wie im Fluoresceïn, dabei wird eine Doppelbindung umgelagert; es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_4$.

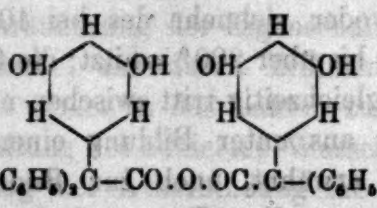


Die Eigenschaften des aufgefundenen Körpers dieser Zusammensetzung stimmen mit der angenommenen Formel überein. Der Körper ist selbst in kochender Kalilauge sehr schwer löslich; er ist also keine Säure mehr. Die immerhin vorhandene geringe Löslichkeit, die durch Zusatz von Alkohol gesteigert werden kann, beruht wohl auf der vorhandenen, der Salzbildung fähigen Hydroxylgruppe. Diese Phenolsalze sind in Kalilauge fast unlöslich, etwas löslich in reinem Wasser; durch Kohlensäure werden sie sofort zerlegt. Die Farbe sei vorläufig auf den chinoiden Resorcinrest, die Fluoreszenz auf die fluoresceïnähnliche Konstitution zurückgeführt.

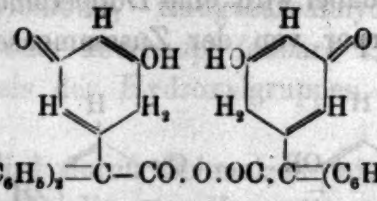
Die Zusammensetzung $C_{38}H_{30(28)}O_4$ würde auch der Carbinoläther eines 3,5-Dioxytritanol-5-äthers besitzen.



Ein derartiger Körper sollte aber mehr Ähnlichkeit mit dem 3,5-Dioxytritan-5-äther zeigen. Das Zwischenprodukt $C_{40}H_{30}O_7$ müßte dann etwa als Säureanhydrid gedeutet werden.



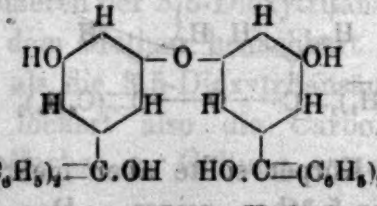
Um die Notwendigkeit des Sauerstoffs zu erklären, könnte man ihn eine chinoide Umlagerung herbeiführen lassen.



Die erste Erklärung dürfte wohl den höheren Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen.

Ganz glatt erfolgt die Umwandlung des 3,5-Dioxytritansäurelaktons in fluoreszierende Substanzen, wenn man das neutrale Kaliumsalz der Säure auf 270°—300° erhitzt. Gegen 270° beginnt das gepulverte Salz zu sintern; es entweicht unter Schäumen Wasserdampf; die Schmelze färbt sich rotbraun.

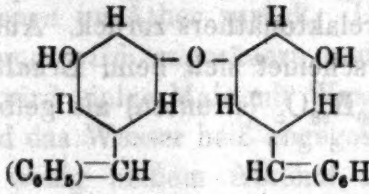
Wasser nimmt nun nach dem Erkalten einen Teil der Schmelze mit nicht sehr starker blauer Fluorescenz auf. Säuren fällen aus dieser Lösung einen Körper, der sich in Alkalien, auch in Ammoniak und Soda mit blauer, in Alkohol mit grüner Fluoreszenz löst; schon ein geringer Zusatz von Alkohol zu der alkalischen wäßrigen Lösung läßt deren blaue Fluoreszenz in grün umschlagen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_6$; es hat also Kohlensäureabspaltung und Ätherbildung stattgefunden; die Kohlensäureabspaltung wird durch die Bildung von viel Kaliumkarbonat bestätigt. Der Körper ist als 3,5-Dioxytritanol-5 äther zu bezeichnen.



Der in Wasser nicht gelöste Teil der Schmelze löst sich in Alkohol; Säuren fällen daraus einen braunroten Körper, der sich in Alkohol mit schwachgrüner Fluoreszenz und braun-

roter Farbe löst; die Fluoreszenz wird auf Zusatz von Alkalien sehr lebhaft und leuchtend. Verdünnt man die alkalisch-alkoholische Lösung mit Wasser, so verschwindet die grüne Fluoreszenz und macht einer schwachblauen Fluorescenz Platz. Die Farbe der verdünnten Lösung ist rosa.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_3$; es liegt zweifellos der Äther des 3,5-Dioxytritans vor.



Von der Farbe und Fluoreszenz dieser Körper wird im zweiten Teil der Arbeit die Rede sein.

Experimenteller Teil.

Benzil-Resorcin-Natriumsulfatschmelze.

Eine Mischung von 50 g Benzil, 30 g Resorcin und 50 g trocknem Natriumsulfat wird in einem weithalsigen Halbliterkolben 7—8 Stunden lang auf 180°—220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mehrmals mit Wasser ausgekocht; die Schmelze wird dabei wieder flüssig und kann mit dem Wasser in eine Schale gespült werden, die ebenfalls mit kochendem Wasser gefüllt ist. Die wäßrige heiße Lösung wird abgegossen; sie enthält Natriumsulfat, Resorcin und wenig Benzoësäure. Die zurückgebliebene mit kaltem Wasser gewaschene und dabei erstarrte Schmelze wird im Mörser zerkleinert, dann in einem Rundkolben mit 250 g 15 prozent. Kalilauge[1]) und 250 g Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Ein Teil scheidet sich in klebriger Form an den Wänden ab. Die Lösung wird heiß durch ein gehärtetes Filter an der Saugpumpe filtriert.

---

[1]) Im Laboratorium für angewandte Chemie in München steht an den Plätzen statt der sonst üblichen Natronlauge 15 prozent. Kalilauge.

Verarbeitung des nicht gelösten Teils.

Anhydrid der Verbindung $C_{40}H_{28}O_5 = C_{40}H_{26}O_4$.

Der Rundkolben mit dem ungelöst gebliebenen Teil wird mit Wasser, Salzsäure, Wasser ausgespült, zu einem Drittel mit Alkohol gefüllt und erwärmt. Der kochende Alkohol nimmt den größten Teil des Kolbeninhalts auf; manchmal, aber nicht regelmäßig bleiben Kristalle des später beschriebenen 3,5-Dioxytritansäurelaktonäthers zurück. Aus der heiß filtrierten Alkohollösung scheidet sich beim Erkalten das Anhydrid der Verbindung $C_{40}H_{28}O_5$ (s. unten) als gelbbraunes oder rötliches Pulver aus.

2,4-Dioxytritansäureanhydrid-2-Äther.

Nach mehrstündigem Stehen wird der Alkohol filtriert und vollständig abdestilliert. Der Alkoholrückstand wird mit viel kaltem Äther so lange geschüttelt, bis keine zusammenhängenden Teile mehr vorhanden sind; die roten Flocken des Anhydrids werden abfiltriert. Das Filtrat muß durch Zusatz von Äther geprüft werden, ob noch Farbstoff vorhanden ist; es darf sich nicht mehr trüben.

2,4-Dioxytritansäurelakton.

Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Benzol verrührt oder geschüttelt, bis der unlösliche Teil ein gleichmäßiges, sandiges Pulver dargestellt, das abgesaugt und mit kaltem Benzol gewaschen wird. Erhitzt man dieses Pulver mit Benzol kurze Zeit bis eben zu gelindem Kochen und filtriert nun schnell durch einen Heißwassertrichter, so bleibt das 2,4-Dioxytritansäurelakton ungelöst. Ausbeute $^1/_2$ g und darunter.

3,5-Dioxytritansäurelakton.

Aus dem heißen Benzolfiltrat kristallisiert beim Erkalten 3,5-Dioxytritansäurelakton in ziemlich reinem Zustande aus. Ausbeute wechselnd bis zu 10 g.

Verbindung $C_{40}H_{28}O_5$.

Die durch Behandlung des Ätherrückstandes mit kaltem Benzol (s. unter Dioxytritansäurelakton) gewonnene Benzol-

lösung hinterläßt beim Verdunsten in der Kälte einen roten Sirup. Ist derselbe noch von Kristallen des 3,5-Dioxytritansäurelaktons[1]) durchsetzt, so müssen dieselben durch wiederholtes Verrühren mit wenig kaltem Benzol und Abfiltrieren getrennt werden, bis der Sirup keine Kristalle mehr enthält. Er wird nun nochmals in Äther gelöst und die Ätherlösung mit stark verdünnter Kalilauge (5 prozent.) zwei- bis dreimal durchgeschüttelt. Falls noch unverbrauchtes Benzil vorhanden ist, bleibt das Benzil im Äther zurück. Die alkalische dunkelrotgefärbte Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird einige Male mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und das Wasser heiß abgegossen; schließlich wird die Masse mit wenig heißem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten und bei fortschreitender freiwilliger Verdunstung scheidet sich die Verbindung $C_{40}H_{28}O_5$ als sandiges, rotes Pulver ab, das abfiltriert wird. Ausbeute wechselnd, z. B. 8—9 g.

Verarbeitung des in Kalilauge gelösten Teils.

Resorcinbenzeïn.

Die alkalische Lösung der Schmelze wird mit überschüssiger Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Das Ätherat[2]) enthält Resorcinbenzeïn in sehr geringen Mengen, die durch Eindampfen (s. auch Benzil-Resorcin-Kaliumcarbonatschmelze) gewonnen werden können. Läßt man die ätherische Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich neben den Ätherkristallen (s. u.) häufig auch Resorcinbenzeïn in schönen Nadeln aus; erwärmt man dieses Gemisch auf 100°—120°, so werden die Ätherkristalle in das Lakton übergeführt, das durch seine Löslichkeit in heißem Benzol leicht von dem unlöslichen Resorcinbenzeïn getrennt werden kann.

3,5-Dioxytritansäurelakton.

Die filtrierte Ätherlösung wird mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt, und das Ganze der freiwilligen Verdunstung

[1]) Das 3,5-Dioxytritansäurelakton soll im weiteren Verlauf der Arbeit als 3,5 . . . lakton bezeichnet werden.

[2]) Mit dem Ausdruck Ätherat soll in der vorliegenden Arbeit die ausgeätherte Flüssigkeit bezeichnet werden.

überlassen. Es können nur zwei Fälle eintreten: entweder scheiden sich aus der Lösung ätherhaltige Kristalle der 3,5-Dioxytritansäure aus — es geschieht dies manchmal schon während des Ausätherns — man kann dieselben abfiltrieren und gesondert behandeln, oder die Ausscheidung von Ätherkristallen ist nur gering; dafür erhält man das Lakton der 3,5-Dioxytritansäure als gelbes kristallinisches Pulver. In beiden Fällen ist es das einfachste, man wartet, bis die Masse einen noch eben feuchten Brei bildet, saugt scharf ab und wäschst mit kaltem Benzol gut nach. Der Rückstand wird mit kochendem Benzol behandelt. Das Lakton geht in Lösung und kristallisiert aus der filtrierten Lösung beim Erkalten wieder aus; die Säure bleibt ungelöst. Für die Darstellung der Derivate sind beide Präparate genügend rein. Gesamtausbeute (aus dem alkaliunlöslichen und dem -löslichen Teil) 30—32 g.

2,4-Dioxytritansäureanhydrid-2-äther.

Der kalte Benzolauszug wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Ungelöst bleiben die roten Flocken des 2,4-Dioxytritansäureanhydrid-2-äthers.

Benzoësäure. Der Äther wird einigemal mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Die Sodalösung wird angesäuert, der Niederschlag aus Wasser umkristallisiert. Benzoësäure.

Resorcinäther. Die mit Soda behandelte Ätherlösung wird mit stark verdünnter Kalilauge mehrmals ausgeschüttelt. Die Alkalilösung wird angesäuert und ausgeäthert, der Ätherrückstand wird mit Benzol aufgenommen und der Verdunstung überlassen. Das Aufnehmen mit Benzol und die Verdunstung muß so oft wiederholt werden, bis keine Ausscheidung von Kristallen des 3,5-Dioxytritansäurelaktons, die jedesmal abfiltriert werden, mehr erfolgt. Der kristallfreie Rückstand wird in Äther gelöst und in das gleiche Volumen Petroläther hineinfiltriert. Die flockige Ausscheidung liefert nach dem Trocknen ein braunes Pulver, das sich in Alkalien mit bräunlicher Farbe und moosgrüner Fluorescenz löst und wahrscheinlich identisch mit dem von Barth und Weidel[1]) beschriebenen Resorcinäther $C_{12}H_{10}O_3$ ist.

[1]) Ber. 10, 1464 (1877).

Das Ätherpetrolätherfiltrat hinterläßt beim Verdunsten ein Gemisch von drei Körpern: den eben genannten Resorcinäther, dann einen zweiten, blau fluoreszierenden Körper, der wahrscheinlich identisch mit dem blaufluoreszierenden Resorcinäther $C_{24}H_{18}O_8$ von Barth u. Weidel ist, und einen dritten Körper, das später beschriebene Luftoxydationsprodukt des 3,5-Dioxytritansäurelaktons von der Zusammensetzung $C_{40}H_{32}O_7$. Die Trennung wurde durchgeführt, ist aber außerordentlich umständlich und zeitraubend, weshalb hier auf ihre Beschreibung verzichtet werden kann.

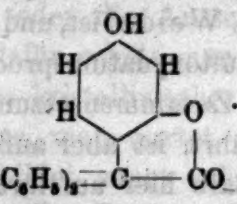
3,5-Dioxytritansäurelaktonäther.

Die mit Soda und Kalilauge behandelte Ätherlösung hinterläßt beim Verdunsten einen teilweise kristallinischen Rückstand. Erwärmt man denselben mit Alkohol bis eben zum Sieden, so bleiben die Kristalle des 3,5-Dioxytritansäurelaktonäthers zum größten Teil ungelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich die schon oben erwähnte Verbindung $C_{40}H_{26}O_4$ ab, vermengt mit wenig 3,5-Dioxytritansäurelaktonäther. Will man den letzteren noch gewinnen, so löst man in Alkohol und gibt ein Stück festes Kaliumhydroxyd hinzu. Beim Kochen bilden sich die Kalisalze beider Körper; das Kalisalz des Laktonäthers ist in Alkohol unlöslich und kann abfiltriert werden.

Anmerkung. Die Zerlegung der Schmelze in ihre Bestandteile wurde in so eingehender Weise vorgenommen, um die feineren Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen, unter sich ja sehr nahen Verwandten genau kennen zu lernen. Es sind z. B. meines Wissens bei den Resorcinkondensationen noch nie die Produkte, die das Resorcin selbst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Gegenwart von Zinkchlorid, Natriumsulfat, Schwefelsäure usw. liefert (Resorcinäther), berücksichtigt worden, obwohl infolge ihrer stark färbenden und fluoreszenzverleihenden Eigenschaften sie sicher schon zu manchem Irrtum Veranlassung gaben; in der gewiß gelinde wirkenden Natriumsulfatschmelze wurden sowohl der grüne als auch der blau fluoreszierende Resorcinäther aufgefunden. Über die Methode ihrer Isolierung wird später berichtet werden, da sich die Methode als geeignet erwies, auch das von Barth und Weidel (Ber. 10, 1464 (1877)) nur vermutete, farblose Kondensations-

produkt, das sich beim Erhitzen von Resorcin allein neben den farbigen Äthern bildet, abzuscheiden.

2,4-Dioxytritansäurelakton,



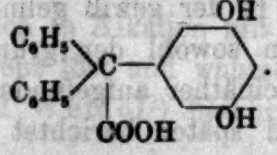
Zur Reinigung wird der Körper (s. S. 142) aus viel heißem Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet er sich in kleinen, schwach rhombischen Blättchen aus. Die Blättchen enthalten Kristallbenzol, das schon bei wenig erhöhter Temperatur entweicht. Schmelzp. 264°. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht der Körper durchaus dem 3,5-Dioxytritansäurelakton, nur ist er in allen Lösungsmitteln, in denen das 3,5-Dioxytritansäurelakton löslich ist, etwas schwerer löslich als dieses. In kalter Kalilauge ist das 2,4-Dioxytritansäurelakton im Gegensatz zum 3,5-Dioxytritansäurelakton schwer löslich; in heißer Kalilauge löst es sich, ebenso ist die daraus ausgefällte freie Säure in Ammoniak und Soda kalt nicht löslich, heiß löslich. Während sich die alkalische Lösung der 3,5-Dioxytritansäure an der Luft bräunlich färbt, färbt sich die alkoholische Lösung der 2,4-Säure rasch deutlich grün; die grüne Lösung wird später mißfarbig braun. Die analysierte Substanz wurde einen Tag lang bei 120°—130° getrocknet.

0,1109 g Substanz gaben 0,3226 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C	79,47	79,33 %
H	4,63	4,75 „ .

3,5-Dioxytritansäure,

(3,5-Dioxytriphenylessigsäure),



Zur Reinigung werden die aus der Schmelze erhaltenen mehr oder weniger stark gefärbten Kristalle des 3,5...-

laktons und ihrer Säure in das Trikaliumsalz übergeführt (s. dieses). Das Salz wird sofort in 10 Teilen Wasser gelöst und die Lösung mit 10 Teilen 15 %iger Essigsäure versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar; alsbald beginnt die Ausscheidung der freien Säuren in flockig zusammengeballten feinen Nadeln. Sollte die erste Abscheidung noch etwas gefärbt sein, so filtriert man nach einer halben bis einer Stunde ab und versetzt dann das Filtrat mit Salzsäure. Dieser zweite Niederschlag ist fast immer rein weiß.[1])

Die Säure kristallisiert mit einem Molekül Wasser. An der Luft geht sie langsam, auf dem Wasserbad ziemlich rasch, beim Erhitzen auf 120°–130° sofort in das Lakton über. Im Schmelzpunktröhrchen schäumt sie zwischen 120° und 130° auf. In kochendem Wasser ist sie etwas löslich; aus Alkohollösung kristallisiert sie mit Alkohol, aus Äther mit Äther. In Benzol ist sie unlöslich. In Ammoniak, Soda und Kalilauge löst sie sich spielend.

0,1537 g, 0,1509 g Substanz gaben 0,4032 g, 0,3944 g CO_2 u. 0,0736 g, 0,0742 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4 + H_2O$:	Gefunden:	
C	71,00	71,54	71,28 %
H	5,32	5,32	5,46 „ .

Ätherkristalle der 3,5-Dioxytritansäure.

10 g 3,5...lakton werden in Kalilauge gelöst; die Lösung wird angesäuert und mit 75 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus der sofort filtrierten ätherischen Lösung kristallisiert beim Stehen die Säure in kleineren Rhomboëdern oder in bis zu cm-großen, mit Pyramiden gekrönten Prismen aus. Die Kristalle enthalten Äther, wahrscheinlich ein Molekül. An der Luft verlieren sie denselben und werden porzellanartig weiß.

---

[1]) Das alkoholische alkalische Filtrat enthält keine Substanzen, die nicht in der Schmelze selbst schon beschrieben sind; sie können durch Wiederholung der dort angegebenen Methoden voneinander getrennt werden. Man tut gut, sich auf die Wiedergewinnung der noch in der Lösung enthaltenen 3,5 . . . säure zu beschränken, indem man den durch Ansäuern gewonnenen Niederschlag bei 120° trocknet und aus Benzol umkristallisiert, oder auch von neuem in das Kalisalz verwandelt.

Alkoholkristalle der 3,5-Dioxytritansäure.

Bringt man die Ätherkristalle in Alkohol, so backen sie zunächst in eigentümlicher Weise zusammen. Beim Erwärmen lösen sie sich unter Verlust des Äthers auf. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in schön ausgebildeten Rhomboëdern ab, die ein Molekül Alkohol enthalten. Dieselben Kristalle werden gebildet, wenn nan die freie, wasserhaltige Säure in wenig Alkohol löst. Die Darstellung der äther- und alkoholhaltigen Kristalle kann auch zur Reinigung der Säure verwendet werden.

0,2111 g Substanz gaben 0,5614 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4 + C_2H_5OH$:	Gefunden:
C	72,13	72,52 %
H	6,01	5,41 „

3,5-Dioxytritansäurelakton
(3,5-Dioxytriphenylessigsäurelakton).

Zur Reindarstellung des Laktons führt man die über das Kalisalz gereinigte Säure oder besser die Alkoholkristalle durch Trocknen auf dem Wasserbad in das Lakton über und kristallisiert das Lakton aus kochendem Benzol um.

Farblose rhombische Blättchen. Schmelzp. 168°. In Benzol und Toluol heiß leicht-, kalt schwerlöslich; in den Petrolkohlenwasserstoffen kalt sehr schwer, heiß etwas löslich; in den übrigen Lösungsmitteln kalt leicht löslich. Aus sehr konzentrierten Alkohollösungen scheidet sich das Lakton in großen, schön ausgebildeten Rhomboëdern (monoklin) ab. In Ammoniak und Soda ist das Lakton kalt und heiß sehr schwer löslich, in Natron- und Kalilauge kalt leicht löslich. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltet das Lakton Diphenylmethan ab; im Vacuum destilliert es zum Teil unzersetzt über.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken nicht ein. Mittels Schwefelsäure oder Salzsäure und Alkohol werden keine Ester erhalten. Gasförmige eingeleitete Salzsäure fällt aus der siedenden Alkohollösung das Lakton aus. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch das Lakton gelb, nach längerem Stehen und beim Erhitzen rot gefärbt. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft braun.

0,148 g, 0,1158 g, 0,1066 g Subst. gaben 0,4301 g, 0,3362 g, 0,3097 g CO_2 und 0,0641 g, 0,0499 g, 0,0460 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:	Gefunden:		
C	79,47	79,25	79,18	79,23 %
H	4,63	4,81	4,81	4,79 „.

Herr Geheimrat E. Beckmann hatte die große Güte, in seinem Laboratorium Molekulargewichtsbestimmungen einiger meiner Substanzen ausführen zu lassen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$: Mol. 302.

I. Gefriermethode.

Lösungsmittel: Phenol (Mol.-Erniedrigung pro 100 g 70°).

g-Lösungen	g-Substanz	%	Erniedrigung	Mol.-Gew.
13,99	0,1256	0,9	0,203	310
13,99	0,2224	1,59	0,361	308.

Lösungsmittel: Eisessig (Mol.-Erniedrigung pro 100 g 39,0°).

13,65	0,1910	1,4	0,177	308
13,65	0,3226	2,36	0,312	295.

II. Siedemethode.

Lösungsmittel: Benzol (Mol.-Erhöhung pro 100 g 26,1°).

12,43	0,3092	1,68	0,121	362
12,43	0,3998	3,22	0,232	362
12,43	0,6670	5,86	0,380	368.

Äther und Ester.

Acetoxy-m-oxytritansäurelakton,

$(C_6H_5)_2[C_6H_3(OOC.CH_3)\overline{O)]C.CO}$.

2 g 3,5-Dioxytritansäurelakton wurden in einem Bechergläschen in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen und das Acetylchlorid auf dem Wasserbad verjagt. Der weiße Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Derbe spießige Nadeln, Schmelzp. 161°. In Alkohol kalt ziemlich schwer, heiß leicht löslich; in Amylalkohol kalt schwer, heiß leicht löslich; in Ligroïn kalt unlöslich, heiß löslich. Durch wäßrige Alkalien auch beim Kochen nicht angegriffen; durch Eindampfen mit alkoholischem Kali allmählich verseift.

Die freie 3,5-Dioxytritansäure, die Alkohol- und Ätherkristalle liefern mit Acetylchlorid dieselbe Verbindung; ebenso ihre basischen und neutralen Salze. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und mit konz. Schwefelsäure versetztes Essig-

säureanhydrid geben gewöhnlich (s. u.) ebenfalls diese Verbindung.

0,1898 g, 0,158 g, 0,1156 g Subst. gaben 0,5339 g, 0,4426 g, 0,3528 g CO_2 und 0,0824 g, 0,0710 g, 0,0496 g H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_5)_2(C_6H_3[O.OC.CH_3]\overline{O)C.CO}$:	Gefunden:		
C	76,74	76,71	76,70	76,81 %
H	4,65	4,82	5,00	4,77 „.

Der Körper scheint die Fähigkeit zu besitzen, mit 3,5...-lakton Mischkristalle zu bilden. Als bei einigen Acetylierungsversuchen 2 g 3,5...lakton mit 4 g geschmolzenem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang in gelindem Sieden erhalten, der erkaltete Brei mit Wasser durchgeschüttelt und filtriert, und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde, schieden sich aus dem Alkohol Blättchen ab, die bei 120° schmolzen. Aus Alkohol kristallisierte der Körper in charakteristischen, aus rhombischen Blättchen treppenförmig aufgebauten Pyramiden aus. Die Analysen ergaben Zahlen, die zwischen den Zahlen der Acetylverbindung und den Zahlen einer Verbindung aus einem Molekül Acetylverbindung und einem Molekül 3,5...lakton stehen. Spätere Versuche, den Körper nochmals zu erhalten, scheiterten.

0,1304 g, 0,1350 g, 0,1568 g, 0,1396, 0,1387 g Substanz gaben 0,3711 g, 0,3824 g, 0,4427 g, 0,3965 g, 0,3932 g CO_2 und 0,0597 g, 0,0600 g, 0,0704 g, 0,0605 g, 0,0620 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2.OOC.CH_3$:	C	76,74		H	4,65 %
Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4 + C_{20}H_{14}O_3$:	C	78,01		H	4,64 „
Mittel:	C	77,87		H	4,64 „
Gefunden: C	77,61	77,23	77,00	77,46	77,31 „
Gefunden: H	5,08	4,93	4,99	4,81	4,96 „.

Molekulargewichtsbestimmung des Acetoxy-m-oxytritansäurelaktons vom Schmelzp. 161°.[1])

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4$: Mol. 344.

Gefriermethode. Lösungsmittel: Benzol.

g Lösungsmittel	g Substanz	Erniedrigung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.
12,2	0,2095	0,261	1,72	329,5
12,2	0,4531	0,583	3,71	335,4
12,2	0,7612	0,917	6,24	340,2

[1]) Nach einer Mitteilung des Hrn. Geh.-Rats E. Beckmann in Leipzig.

Dasselbe in Phenol:

g Lösungsmittel	g Substanz	Erniedrigung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.
17,43	0,2014	0,246	1,15 %	328,8
17,43	0,4234	0,513	2,43 %	331,6

Benzoyl-oxy-m-oxytritansäurelakton,
$(C_6H_5)_2[C_6H_3(OOC.C_6H_5)\overline{O}]C.CO.$

5 g 3,5...lakton wurden in 20 g Äther gelöst, 10 g Benzoylchlorid zugegeben und die Flüssigkeit in einem Kölbchen mit etwas verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Wasser nachgewaschen und dann aus Amylalkohol umkristallisiert. Grobe Kristallnadeln aus Ligroïn. Schmelzp. 208°. Durch Wasser und Alkalien wird der Ester auch beim Kochen nicht angegriffen. In Alkohol kalt unlöslich, heiß leicht löslich; in Ligroïn kalt schwer löslich, heiß löslich. In Benzol kalt sehr leicht löslich; beim Verdunsten der Benzollösung an der Luft scheidet sich der Körper in sehr charakteristischen, kleinen Kriställchen aus; dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als glänzende Oktaëder mit abgeschnittenen Spitzen. Aus der Säure sowie aus den Salzen wird dieselbe Benzoylverbindung gewonnen. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, erleidet der Körper keine Veränderung.

0,1480 g, 0,1728 g, 0,1703 g Substanz gaben 0,4345 g, 0,5054 g, 0,4975 g CO_2 und 0,0651 g, 0,0708 g, 0,0744 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2.O.OC.C_6H_5$:	Gefunden:		
C	79,80	80,07	79,76	79,99 %
H	4,43	4,88	4,55	4,85 „ .

3,5-Dimethyoxytritansäuremethylester,
$(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)_2]C.COOCH_3.$

5 g 3,5...lakton werden in 20 g 33 %iger Kalilauge bei Wasserbadtemperatur gelöst und 10 g ebenfalls auf Wasserbadtemperatur erhitztes Dimethylsulfat zugegeben und geschüttelt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, der Rückstand gepulvert, zunächst mit heißer Kalilauge, dann mit heißem Wasser behandelt. Ungelöst bleiben ungefähr 4 g fast reiner Trimethylverbindung, die zuerst mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Rhombische oder

spießige, meist unregelmäßig begrenzte, gestreifte, silberglänzende Blättchen. In Kalilauge beim Kochen nicht löslich. Mit Schwefelsäure färbt sich der Ester blutrot. Schmelzp. 168°.

0,1622 g, 0,1374 g Substanz gaben 0,4530 g, 0,3805 g CO_2 und 0,0932 g, 0,0768 g H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4$:	Gefunden:	
C	76,24	76,16	76,18 %
H	6,07	6,38	6,21 „ .

3,5-Dimethoxytritansäure, $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)_2]C.COOH$.

10 g 3,5...lakton wurden in 110 g 33 %iger Kalilauge gelöst, 30 g Dimethylsulfat zugegeben und eine halbe Stunde lang geschüttelt. Darauf wurde mit Wasser bis zu einem halben Liter aufgefüllt und filtriert. Ungelöst bleiben ungefähr 2 g der Trimethylverbindung, die, wie oben angegeben, gereinigt wird. Das alkalische Filtrat wird angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wurde zunächst auf dem Tonteller und dann 12 Stunden lang auf dem Wasserbad getrocknet. Hierauf wurde er mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbad kurze Zeit erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand zuerst mit heißem, dann mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat sich nicht mehr trübt. (Verarbeitung des ungelösten Rückstandes siehe nächsten Abschnitt.) Die Filtrate wurden mitsamt dem Waschwasser angesäuert und der abfiltrierte Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Der Körper braucht zur Lösung ziemlich viel heißen Alkohol, kristallisiert dann aber vollständig erst bei starkem Einengen der Lösung aus. Vierseitige grobe Prismen, manchmal mit ein bis zwei abgeschrägte Kanten. Schmelzp. 246°. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Verbindung blutrot. In heißer Soda- und Ammoniaklösung (Wasserbad) leicht löslich, beim Erkalten scheiden sich die Salze aus. Beim Erhitzen auf 300° tritt eine Entwicklung von Gasblasen ein, wahrscheinlich wird Kohlensäure abgespalten.

0,2134 g, 0,1502 g Substanz gaben 0,5911 g, 0,4160 g CO_2 und 0,1141 g, 0,0798 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:	Gefunden:	
C	75,86	75,54	75,62 %
H	5,74	5,94	5,90 „ .

Methoxy-m-oxytritansäurelakton,
$(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)\overline{O}]C.CO$.

Der in Wasser und Alkali unlösliche Rückstand (s. o.) wird so lange aus wenig Alkohol umkristallisiert, bis er mit konzentrierter Schwefelsäure keine rote Färbung mehr gibt. Längliche, schwach rhomboedrische Kristalle, manchmal mit ein bis zwei abgeschnittenen Ecken, so daß sich die Kristalle der hexagonalen Form nähern. Schmelzp. 180°—181°. Der Körper ist in Kalilauge bei Wasserbadtemperatur fast unlöslich, löst sich aber in kochender Kalilauge langsam. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren die freie Säure aus, die sich mit Schwefelsäure sofort blutrot färbt. Das Lakton selbst gibt mit Schwefelsäure keine Färbung. Auf dem Wasserbade geht die Säure wieder in das Lakton über.

0,1634 g, 0,1621 g Substanz gaben 0,4748 g, 0,4704 g CO_2 und 0,0768 g, 0,0763 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$:	Gefunden:	
C	79,74	79,24	79,14 %
H	5,06	5,22	5,23 „ .

A. Bistrzycki und T. Tarczynski haben denselben Körper aus Benzilsäure und Resorcinmonomethyläther dargestellt. Der Vergleich mit einer von Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki freundlichst übersandten Probe ergab die Identität beider Körper; Herr Professor Dr. Groth hatte die Güte, die Identität auch durch die kristallographische Untersuchung bestätigen zu lassen.

Überführung der Dimethylverbindung in die Trimethylverbindung.

1 g Dimethylsäure wurde in Kalilauge gelöst und mit Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Der größte Teil geht in das Trimethylderivat vom Schmelzp. 168° über. Isoliert wie im Hauptverfahren.

Überführung der Dimethylverbindung in die Monomethylverbindung.

1 g Dimethylsäure wurde mit überschüssigem Acetylchlorid einige Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit

wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Masse abfiltriert und auf dem Wasserbad getrocknet. Nach dem Trocknen wurde sie pulverisiert und mit Sodalösung auf dem Wasserbad behandelt. Der größte Teil (unveränderte Dimethylverbindung) geht in Lösung. Der ungelöste Teil wurde aus Alkohol umkristallisiert; das Kristallgemisch beginnt bereits etwas über 150° zu schmelzen. Es besteht aus der Monomethylverbindung vom Schmelzp. 181° und einer nicht näher untersuchten Substanz (vielleicht einer Acetylverbindung), die den Schmelzpunkt herunterdrückt. Die letztere ist leichter löslich in Alkohol als die Monomethylverbindung und läßt sich dank dieser Eigenschaft leicht von ihr trennen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Monomethylverbindung rein.

Verseifung der Trimethylverbindung.

Mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali oder Eintragen in bei 150° geschmolzenes Kali führt einen sehr kleinen Teil der Trimethylverbindung in die Dimethylverbindung über, die nach der oben erwähnten Trennungsmethode isoliert werden konnte.

3,5-Diäthoxytritansäureäthylester, $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OC_2H_5)_2]C.COOC_2H_5$.

10 g Lakton werden in 110 g 33%iger oder in 200 g 15%iger Kalilauge gelöst, 20 g Diäthylsulfat gleichzeitig mit der Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und dann das Diäthylsulfat der Lösung zugegeben und geschüttelt. Nach dem Eintreten der ziemlich heftigen Reaktion wurde noch Wasser zugegeben, noch eine Zeitlang erwärmt, dann heiß filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Ungelöst bleibt ein weißes Pulver, das flüchtig getrocknet, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit heißem Alkohol gelöst wird. Aus dem Alkohol kristallisiert die Triäthylverbindung in feinen, weißen Nadeln aus. Schmelzp. 122°. Die Verbindung färbt sich mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure etwas langsamer als die Methylverbindung rot.

0,1714 g Substanz gaben 0,4854 g CO_2 und 0,1084 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}O_4$:	Gefunden:
C	77,22	77,23 %
H	6,93	7,02 „.

Äthoxy-m-oxytritansäurelakton, $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OC_2H_5)\overline{O}]C.CO$.

Das alkalische Filtrat (s. o.) wird angesäuert, der Niederschlag auf dem Tonteller getrocknet und dann mit verdünnter Soda erwärmt. Der ungelöste, mit Wasser und Salzsäure gut gewaschene Niederschlag wird nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Schwach rhombische Blättchen. Schmelzp. 151° bis 152°. Färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht.

0,1583 g Substanz gaben 0,4654 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C	80,00	80,18 %
H	5,45	5,51 „.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als 3 g Lakton mit 5 g Jodäthyl, 5 g gepulvertem Kali und 15 ccm absolutem Alkohol im Einschlußrohr im Wasserbad erhitzt wurden. A. Bistrzycki und St. Tarczynski[1]) haben dieselbe Verbindung aus Benzilsäure und Resorcinmonoäthyläther dargestellt.

Diäthoxytritansäure, $(C_6H_5)_2[C_6H_3.(OC_2H_5)_2]C.COOH$.

Das erste kalte Alkoholfiltrat aus der Darstellung der Monoäthylverbindung (s. o.) wird in der Kälte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand wird auf dem Wasserbad getrocknet, mit verdünnter Sodalösung erwärmt und die Lösung heiß filtriert. Der aus der Sodalösung erhaltene Niederschlag wurde in Alkohol gelöst. Aus dem Alkohol scheiden sich bei starkem Einengen Kristalle ab, die in wenig Eisessig gelöst werden. Die aus dem Eisessig erhaltenen Kristalle werden nochmals umkristallisiert. Die Ausbeute ist sehr gering und die Reinigung schwierig. Schmale rechteckige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 181°—182°. Die Analyse ergab einen Gehalt von einem Molekül Wasser mehr als der einfachen

[1]) St. Tarczynski, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1904).

Formel entspricht. Leider reichte die Substanz nur zu einer Analyse, so daß eine Nachprüfung nicht mehr möglich war.

0,2167 g Substanz gaben 0,5786 g CO_2 und 0,1274 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4 + H_2O$:	Gefunden:
C	73,09	72,81 %
H	6,59	6,53 „.

Salze.

Mononatriumsalz der 3,5-Dioxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3(OH)_2)C.COONa + 2H_2O$.

10 g Lakton wurden mit verdünnter Kalilauge aufgekocht, angesäuert und ausgeäthert; die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Der Äther wurde mit einer Lösung von 1 g Stangennatrium in 25 g Wasser durchgeschüttelt. Aus der abgetrennten wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz in kleinen Nadelbüschen oder sechsseitigen Prismen. Der Kristallbrei wurde scharf abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ein Teil wurde in Alkohol gelöst und die Lösung in Äther gegossen. Abscheidung eines feinen sandigen Pulvers. Das Salz nimmt dabei laut Analyse keinen Alkohol auf.

0,1772 g, 0,1957 g, 0,1468 g Substanz gaben 0,4110 g, 0,4522 g, 0,3388 g CO_2 und 0,0837 g, 0,0901 g, 0,0675 g H_2O.

0,2151 g Substanz gaben 0,0378 g Na_2SO_4.

0,1835 g Substanz gaben 0,0171 g Verlust beim Trocknen.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Na + 2H_2O$:

C 63,49 H 5,02 Na 6,09 $2H_2O$ 9,52 %.

Gefunden aus Wasser:

C 63,25 63,01 H 5,24 5,11 Na 5,67 $2H_2O$ 9,31 %

Gefunden aus Alkohol:

C 63,09 H 5,14 %.

5 g Lakton wurden in 20 g 25 %iger Natronlauge gelöst und CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt, im Exsikkator getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wurde stark eingedampft. Beim Erkalten kristallisierte das Salz in büschelig-vereinigten rechteckigen Blättchen aus. Das Filtrat wurde mit viel Äther versetzt, wobei sich der Rest allmählich in großen Warzen ausschied.

1. Aus Alkohol: 0,2744 g, 0,2060 g Substanz gaben 0,0511 g, 0,0397 g Na_2SO_4.

2. Aus Alkohol und Äther: 0,0868 g, 0,1030 g Substanz gaben 0,0168 g, 0,1202 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Na + 2H_2O$: Na 6,09 %.

1. Gefunden aus Alkohol: Na 6,09 6,24 %.
2. „ „ „ und Äther: Na 6,28 6,32 „.

Monokaliumsalz der 3,5-Dioxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3(OH)_2)C.C.OOK + 2H_2O(+ C_2H_5OH)$.

10 g Lakton, 1 g Stangenkali, 30 g Wasser. Darstellung wie das Natriumsalz. In Wasser etwas schwerer löslich wie das Natriumsalz und daraus in feinen, oft ziemlich langen Nädelchen kristallisierend. Das Kaliumsalz löst sich leicht in kaltem Alkohol, aus der Lösung fallen aber alsbald alkoholhaltige schön ausgebildete Kristalle aus. Rechteckige, vierseitige Grundplatte mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden, von denen zwei Flächen sich in einer Linie schneiden, zwei sich meist nicht treffen.

1. Aus Wasser:

0,2910 g, 0,2751 g Substanz gaben 0,6429 g, 0,6071 g CO_2 und 0,1413 g, 0,1233 g H_2O.

0,2172 g Substanz gaben 0,0505 g K_2SO_4.

1,2937 g Substanz gaben 0,1178 g Verlust beim Trocknen bei 130°.

2. Aus Alkohol:

0,1509 g, 0,2011 g Substanz gaben 0,3602 g, 0,4804 g CO_2 und 0,0733 g, 0,0926 g H_2O.

0,2704 g, 0,2165 g Substanz gaben 0,0584 g, 0,0468 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4K + 2H_2O$:	Gefunden:	
C	60,91	60,25	60,18 %
H	4,82	5,39	4,98 „
K	9,9	10,42	—
$2H_2O$	9,13	9,10	—.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4K + C_2H_5OH$:	Gefunden:	
C	65,34	65,10	65,15 %
H	5,19	5,39	5,11 „
K	9,65	9,56	9,69 „.

Ammoniumsalz der 3,5-Dioxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3(OH)_2)C.COONH_4 + H_2O(+ C_2H_5.OH)$.

10 g Lakton wurden in Kalilauge gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit 50 ccm konz.

Ammoniak durchgeschüttelt. Der entstandene Kristallbrei wurde scharf abgesaugt, im Exsikkator getrocknet, wiederholt mit Äther behandelt und nochmals getrocknet. Ein Teil wurde in wenig Alkohol gelöst und rasch filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich ein alkoholhaltiges Salz in prismatischen Kristallen aus. Die Alkoholkristalle sind in absolutem Alkohol sehr schwer löslich, können aber aus kochendem Sprit unter teilweiser Zersetzung umkristallisiert werden.

1. Aus Wasser:

0,2760 g, 0,2113 g Substanz gaben 0,6832 g, 0,5202 g CO_2 und 0,1480 g, 0,1147 g H_2O.

0,3183 g, 0,2362 g, 0,2666 g Subst. verbrauchten 9,5 [1]), 7,01, 8,1 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

2. Aus Alkohol:

0,1980 g Substanz gaben 0,5006 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

0,2478 g, 0,1944 g, 0,1996 g Substanz verbrauchten 7, 5,9, 5,9 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

Ber. für $C_{20}H_{16}O_4NH_3 + 1H_2O$:		Gefunden:		
C	67,60	67,66	67,14	— %
H	5,91	5,98	6,03	— „
N	3,94	4,17	4,14	4,25 „.

Ber. für $C_{20}H_{16}O_4NH_3 + C_2H_5OH$:		Gefunden:		
C	68,93	68,95	69,33	— %
H	6,52	6,62	7,03	— „
N	3,65	3,96	4,15	4,13 „.

Trinatriumsalz der 3,5-Dioxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3(ONa)_2)C.COONa + C_2H_5OH + 4H_2O$.

Aus Alkohol.

10 g Lakton wurden in einem Gemisch von 75 ccm 25 %-iger Natronlauge und 50 ccm Alkohol gelöst, die Lösung kurz aufgekocht, rasch filtriert und im Exsikkator über Natronkalk und Kali aufbewahrt. Tritt nach einigen Stunden nicht von selbst Kristallisation in großen Nadelbüscheln ein, so genügt Reiben mit dem Glasstab oder Schütteln, um die Flüssigkeit zu einem dicken Nadelbrei erstarren zu lassen. Die Kristalle wurden rasch abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und der Rückstand zwei Stunden lang in einem mit Natronkalk ab-

[1]) Nach Kjeldahl.

geschlossenen Soxhletapparat mit Alkohol ausgezogen, um freies Alkali und Farbstoffe zu entfernen. Zuerst auf dem Tonteller, dann im Schälchen im Exsikkator über Schwefelsäure, Natronkalk und Kali getrocknet. Sehr leichtes, weißes, stäubendes Pulver, oft etwas rosa gefärbt.

0,1640 g, 0,2456 g, 0,3142 g, 0,2398 g, 0,2269 g, 0,2357 g Substanz gaben 0,3163 g, 0,4708 g, 0,6059 g, 0,4603 g, 0,4388 g, 0,4544 g CO_2 und 0,0845 g, 0,1200 g, 0,1541 g, 0,1248 g, 0,1105 g, 0,1133 g H_2O.

0,1882 g, 0,2380 g, 0,2527 g, 0,1901 g, 0,1773 g Substanz gaben 0,0785 g, 0,0981 g, 0,1054 g, 0,0794 g, 0,0770 g Na_2SO_4

0,2142 g, 0,2470 g, 0,3420 g, 0,2440 g, 0,3037 g, 0,2346 g, 0,2723 g, 0,2485 g, 0,3407 g Substanz verbrauchten 8,2, 9,3, 13,25, 9,4, 11,8, 8,7, 11,1, 9,5, 12,7 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.[1])

0,3384 g, 0,2514 g, 0,2766 g, 0,2145 g Substanz gaben 0,0546 g, 0,0421 g, 0,0450 g, 0,0353 g Verlust beim Trocknen bei 130°.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4Na_3 + C_2H_5OH + 4H_2O$:

C	52,38 %
H	5,35 „
Na_3	13,69 „
Na_2	9,12 „.

Gefunden:

C	52,59	52,28	52,59	52,35	52,74	52,57 %
H	5,72	5,42	5,44	5,78	5,41	5,34 „
Na_3	13,53	13,36	13,51	13,50	—	—
Na_2	8,80	8,65	8,91	8,86	8,93	8,53 „
„	9,37	8,79	8,54	—	—	— „.

Berechnet für $C_2H_5OH + 2H_2O$:	Gefunden:				
16,27	16,13	16,74	16,26	16,40 %.	

Trinatriumsalz der 3,5-Dioxytritansäure, $C_{20}H_{13}O_4Na_3 + 4^1/_2 H_2O$.

Aus Wasser.

Mengenverhältnisse wie vorhin, unter Weglassung der 50 ccm Alkohol. Der abgesaugte, ebenfalls aus feinen Nadeln bestehende Kristallbrei wurde auf der Nutsche mit ganz wenig eiskaltem Wasser und Äther gewaschen und im Exsikkator wie oben getrocknet. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und schmiert nach dem Trocknen stark.

0,4068 g Substanz gaben 0,1569 g Na_2SO_4.

0,4460 g, 0,4919 g Substanz verbrauchten 16,6, 18 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

---

[1]) Phenolphtaleïn als Indikator.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_4Na_2 + 4^1/_2H_2O$:		Gefunden:	
Na_2	12,59		12,48	—
Na_2	8,32		8,33	8,42 %

Trikaliumsalz der 3,5-Dioxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3(OK)_2)C.COOK + CH_3OH + 4H_2O$.

Aus Alkohol.

10 g Lakton, 20 g Alkohol, 30 g Stangenkali, 40 g Wasser. Darstellung wie das Natriumsalz.

0,1720 g, 0,1732 g, 0,2441 g, 0,2348 g Substanz gaben 0,3000 g, 0,3031 g, 0,4291 g, 0,4087 g CO_2 und 0,0808, 0,0757 g, 0,1044 g, 0,1025 g H_2O.

0,2426 g, 0,2216 g Substanz gaben 0,1152 g, 0,1052 g K_2SO_4.

0,2395 g, 0,2690 g, 0,2409 g, 0,2561 g, 0,2598 g, 0,1928 g Substanz verbrauchten 7,8, 8,8, 8,2, 7,9, 8,2, 6,95 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4K_2 + C_2H_5OH + 4H_2O$:				
C	47,82	47,56	47,77	47,94	47,47 %
H	4,89	5,22	4,85	4,75	4,85 „
K_2	21,23	21,66	21,19	—	—
K_2	14,12	12,74	13,27	13,25	12,03 „
	—	—	—	—	12,31 „
	—	—	—	—	14,05 „.

Natriumsalz der 3,5-Dimethoxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3.(OCH_3)_2)C.COONa + 2H_2O$.

1 g der Säure wurde in 25 ccm 25 %igem Natriumkarbonat auf dem Wasserbad gelöst und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in feinen, ziemlich langen Nadeln aus.

0,2233 g, 0,2336 g Substanz gaben 0,039 g, 0,041 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4Na + 2H_2O$:	Gefunden:	
Na	5,66	5,64	5,65 %

Kaliumsalz der 3,5-Dimethoxytritansäure, $(C_6H_5)_2(C_6H_3(OCH_3)_2)C.COOK + 2H_2O$.

1 g der Säure wurde in 25 ccm 15 %iger Kalilauge auf dem Wasserbad gelöst und heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Salz in feinen, ziemlich langen, spießigen Nadeln aus.

0,2752 g Substanz gaben 0,054 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	9,24	8,79 %

Ammoniumsalz der 3,5-Dimethoxytritansäure,
$(C_6H_5)_2(C_6H_3(OCH_3)_2)C.COONH_4 + 2\,H_2O$.

1 g der Säure wurde in 50 ccm 10%igem Ammoniak auf dem Wasserbad gelöst; die Säure geht ziemlich schwer in Lösung. Das Salz scheidet sich in feinen, sehr kurzen, oft büschelig vereinten Nadeln aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Das Salz spaltet beim Erwärmen Ammoniak ab.

0,1853 g, 0,1567 g Substanz verbrauchten 4,2, 3,66 ccm der $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_3.COONH_4 + 2H_2O$:	Gefunden:	
N	3,4	3,16	3,66 %.

Baryumsalz: Feine, weiße, in kochendem Wasser etwas lösliche Nadeln. Aus heißem Wasser.

Kupfersalz: Mikroskopisch kleine gelbgrünliche, rechteckige Täfelchen. Aus heißem Wasser, in dem es schwer löslich ist.

Silbersalz: Mikroskopisch kleine feine Nadeln. Das Silbersalz läßt sich in kleinen Portionen aus viel heißem Wasser umkristallisieren ohne Zersetzung. Bei längerem Kochen mit Wasser färbt sich das Silbersalz grau.

Umwandlungen der Salze.

Verbindung $C_{40}H_{30}O_7$.

5 g basisches Kaliumsalz der 3,5-Dioxytritansäure wurden acht Stunden lang auf dem Wasserbad in offener Porzellanschale erwärmt. Dann wurde in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Der schmutzig-graubraune Niederschlag wurde abfiltriert, wiederholt mit Wasser erwärmt und das Wasser jedesmal abgegossen, um anhaftende Salzsäure zu entfernen. Schließlich wurde der Niederschlag im Exsikkator getrocknet, nach dem Trocknen kalt in Benzol gelöst, das Benzol im Exsikkator der Verdunstung überlassen.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man in die alkalische Lösung der Säure Luft einleitet, oder wenn man die alkalische Lösung an der Luft stehen läßt.

Gelbbraunes Pulver, bei Wasserbadtemperatur schmelzend.

Aus dem auf dem Wasserbad erhitzten Kalisalz des Laktons.

0,1891 g, 0,1885 g Substanz gaben 0,5345 g, 0,5316 g CO_2 und 0,0832 g, 0,0860 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{30}O_7$:	Gefunden:	
C	77,17	77,08	76,91 %
H	4,82	4,88	5,06 „ .

Dieselbe Substanz, aus alkalischer Lösung durch Oxydation an der Luft; nach dem Lösen in Benzol noch in Äther kalt gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

0,2664 g Substanz gaben 0,7521 g CO_2 und 0,1127 g H_2O.

Gefunden:	
C 76,99	H 4,70 %.

Verbindung $C_{38}H_{30}O_4$.

5 g basisches Kaliumsalz der 3,5-Dioxytritansäure wurden im Ölbad auf 240° längere Zeit erhitzt. Hierauf wurde mit verdünnter Kalilauge übergossen und abfiltriert. Das Ungelöste wurde mit Wasser gewaschen und dann auf dem Tonteller getrocknet. Dann wurde in heißem Eisessig mehrmals gelöst und die Lösung in sehr verdünnte Salzsäure eingetragen. Der Niederschlag wurde schließlich mit Wasser gut gewaschen, im Exsikkator getrocknet, nach dem Trocknen in Benzol kalt gelöst und die Lösung im Exsikkator der Verdunstung überlassen. Die Substanz bleibt als glänzender, brauner Überzug zurück. In den meisten Lösungsmitteln, abgesehen von den Petrolwasserstoffen, leicht löslich. Das Kalisalz ist in stärkerer Kalilauge fast unlöslich, löst sich aber etwas in reinem Wasser; es wird am besten erhalten durch Lösen der Substanz in Alkohol und Ausfällen mit Kalilauge. Die alkoholisch-alkalische Lösung ist braunrot und fluoresziert intensiv grün. Die Substanz zersetzt sich nach vorherigem Sintern gegen 160°.

0,1879 g, 0,1450 g Substanz gaben 0,5751 g, 0,4393 g CO_2 und 0,1030 g, 0,0761 g H_2O.

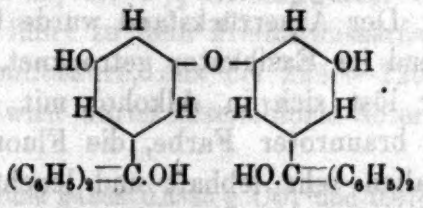
	Berechnet für $C_{40}H_{30}O_4$:	Gefunden:	
C	82,90	83,47	82,62 %
H	5,45	6,09	5,83 „ .

Dieselbe Substanz wurde auch bei der Behandlung des Laktons mit schmelzendem Kali erhalten.[1])

0,1731 g Substanz gaben 0,5315 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

	Gefunden:		
C	83,73	H	6,25 %.

Phenoläther des 3,5-Dioxytritanols,



4 g neutrales Kalisalz der 3,5-Dioxytritansäure wurden im Metallbad in einem Erlenmeyerkolben allmählich bis auf 300° erhitzt. Ungefähr bei 270° beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Nachdem diese beendet und die Masse erkaltet war, wurde der Kolbeninhalt pulverisiert, mit Äther gewaschen, um geringe Mengen Diphenylmethan zu entfernen, und mehrmals mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Ein Teil geht mit blauer Fluoreszenz in Lösung.

Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Atherrückstand wurde kurze Zeit auf 130° erhitzt und dann gepulvert und im Exsikkator mehrere Tage gut getrocknet.

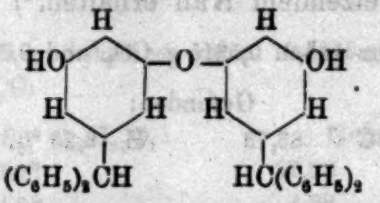
Der Körper löst sich schon in Ammoniak und Soda mit braunroter Farbe und schwach blauer Fluoreszenz, ebenso in Natron- und Kalilauge. Auf Zusatz von Alkohol schlägt die Fluoreszenz der Lösung in grün um.

0,1258 g Substanz gaben 0,3728 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

	Berechnet für $C_{38}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	80,56	80,82 %
H	5,30	5,35 „ .

[1]) Siehe auch unter Zerlegung des Laktons durch geschmolzenes Kali. — Auch Erhitzen des Laktons mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 250° führt zu diesem Körper. Daneben wird ein in Kalilauge löslicher Körper von schwächerer grüner Fluoreszenz gebildet, der nicht näher untersucht wurde.

3,5-Dioxytritanäther,



Der in Wasser nicht gelöste Rückstand (s. o.) wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde bis auf 200° erhitzt, gepulvert und im Exsikkator getrocknet.

Der Körper löst sich in Alkohol mit schwach grüner Fluoreszenz und braunroter Farbe, die Fluoreszenz wird bei Zusatz von Alkalien sehr lebhaft und leuchtend. Verdünnt man mit Wasser, so verschwindet die grüne Fluoreszenz und macht einer blauen Fluoreszenz Platz.

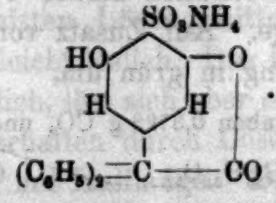
0,1749 g, 0,1080 g Substanz gaben 0,5464 g, 0,3380 g CO_2 und 0,0845 g, 0,0477 g H_2O.

	Berechnet für $C_{38}H_{30}O_3$:	Gefunden:	
C	85,39	85,20	85,35 %
H	5,61	5,36	4,90 „.

Verschiedene Derivate und Spaltungsprodukte des 3,5-Dioxytritansäurelaktons.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das 3,5...lakton.

3,5-Dioxytritansäurelaktonsulfosaures Ammonium,



10 g 3,5...lakton wurden mit 40 g konz. Schwefelsäure sieben Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde in 100 g Wasser gelöst und diese Lösung in dasselbe Volumen kalt vollständig gesättigter Ammoniumsulfatlösung eingegossen. Das Ammoniumsalz der Sulfosäure scheidet sich zum Teil sofort als ölige, bald erstarrende Masse, zum Teil später in Flocken ab. Der Niederschlag wurde abfiltriert,

zunächst auf dem Tonteller, dann auf dem Wasserbad getrocknet und dann mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Die Alkohollösung hinterläßt beim Verdunsten feine Nadeln, die Kristallalkohol einschließen; der Alkohol wird im Schmelzpunktsröhrchen gegen 100° unter Schäumen abgespalten. Auch im Exsikkator geht der Alkohol allmählich weg. Zur Reinigung wurde der Körper aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Er löst sich darin glatt und scheidet sich beim Erkalten in spießigen Nadeln ab, die $1^1/_2$ Kristallwasser einschließen. Erhitzen auf 100° führt zu dem kristallwasserfreien Ammoniumsalz der Laktonsulfosäure, das bei 224°—225° schmilzt. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid sofort tief rot violett gefärbt.

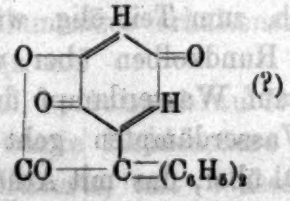
0,1660 g Substanz gaben 0,3395 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.
0,1660 g Substanz gaben 0,0870 g $BaSO_4$.
0,2428 g Substanz gaben 0,0158 g Gewichtsverlust bei 120°—125°.
0,1657 g Substanz verbrauchten 3,5 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_8.SO_3NH_4+1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C	56,33	55,77 %
H	4,69	5,00 „
S	7,51	7,16 „
$1^1/_2H_2O$	6,33	6,50 „
N	3,28	2,95 „.

Nach dreistündigem Trocknen bei 100°—110.°
0,1150 g Substanz gaben 0,0636 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_8.SO_3NH_4$:	Gefunden:
S	8,02	7,62 %.

Oxydation des 3,5...laktons mit Bleisuperoxyd,



5 g 3,5...lakton wurden in 100 g Eisessig gelöst und in die kochende Lösung allmählich 10 g Bleisuperoxyd eingetragen. Die Lösung, die sich orangegelb bis rot färbt, wurde kochend filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich ein roter, sandiger Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop in gleichmäßige Kügelchen auflöst. Schmelzpunkt über 290°. Fluo-

resziert nicht und sublimiert nicht. In Alkali schwer löslich, ebenso in Methyl- und Äthylalkohol; in Benzol, Aceton, Chloroform, Essigäther kalt sehr leicht löslich.

0,1918 g Substanz gaben 0,5354 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	75,91	76,20 %
H	3,79	4,16 „

Oxydation mit Chromsäure.

5 g 3,5...lakton wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 30 ccm Chromsäure in 50 ccm 50 %iger Essigsäure eingetragen. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. In der alkalischen Lösung ist etwas Benzoësäure enthalten. Der Äther hinterläßt ein in der Kälte erstarrendes Öl, das sich als Benzophenon erwies. Siedep. 304°—305°, Schmelzp. 48°—49°; es läßt sich mit Benzophenon impfen und kristallisiert in gleicher Form.

Die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung liefert über verschiedene Zwischenprodukte hinweg, die nicht bearbeitet wurden, ebenfalls Benzophenon. Der Resorcinkern wird offenbar vollständig verbrannt. Alkalische Permanganatlösung wird durch die alkalische Lösung der 3,5-Dioxytritansäure sofort entfärbt.

Trockne Destillation.

Einige Gramm 3,5...lakton wurden bei gelindem Vakuum so lange erhitzt, bis nichts mehr überging. Das Übergegangene, zum Teil kristallinisch, zum Teil ölig, wurde in Äther gelöst, der Äther in einem Rundkolben über verdünnter Kalilauge abdestilliert und hierauf Wasserdampf durch den Kolben geleitet. Mit den Wasserdämpfen geht ein nach Orangen riechendes farbloses Öl über, das mit Äther ausgeschüttelt und zur Reinigung destilliert wurde. Das Öl erwies sich als Diphenylmethan. Siedep. 260°—261°; erstarrt in der Kälte kristallinisch. Läßt sich mit synthetisch dargestelltem Diphenylmethan impfen und kristallisiert in derselben Weise. Aus der alkalischen Lösung läßt sich etwas 3,5-Dioxytritansäure wiedergewinnen. Ein großer Teil des Laktons verkohlt. Trockne

Destillation der Salze sowie Destillation mit Barythydrat und Natronkalk liefern ebenfalls nur Kohle und Diphenylmethan; ebenso die Destillation über Zinkstaub. Ohne Vakuum verkohlt der größte Teil; bei zu hohem Vakuum destilliert ein Teil des Laktons unzersetzt über.

Die Abspaltung und der Nachweis des Diphenylmethans wurde in allen Fällen, wo die Bildung von Diphenylmethan erwähnt wird, in der gleichen Weise vorgenommen.

Zerlegung des 3,5...laktons mittels Kali.

5 g 3,5...lakton wurden in einem kleinen, in den Sand eines Sandbades eingegrabenen Nickeltiegel auf 270° erhitzt. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das in einer mit festem Paraffin gefüllten Kupferhülse steckte; die Kupferhülse stand auf dem Boden des Tiegels auf. Gleichzeitig wurden 50 g Stangenkali in derselben Weise geschmolzen, und als die Temperatur 240° erreicht war, in die Laktonschmelze eingetragen. Es tritt stürmische Reaktion unter Entwicklung von etwas Diphenylmethandämpfen ein. Der Tiegelinhalt wurde nach dem Erkalten mit heißem Wasser behandelt, Gelöstes und Ungelöstes in einen Kolben gebracht und Wasserdampf durchgeleitet, bis kein Diphenylmethan mehr übergeht. Dann wurde der Kolbeninhalt filtriert. Zurück bleibt ein rotbrauner Körper, der zunächst noch einmal mit Wasser ausgekocht wurde. In Wasser und Kalilauge ist er fast ganz unlöslich, in alkoholischer Kalilauge löst er sich mit blaustichig roter Farbe und intensiv moosgrüner Fluoreszenz. Er ist identisch mit dem durch Erhitzen des 3,5-dioxytritansauren Trikaliumsalzes erhaltenen Kaliumsalz der Verbindung $C_{38}H_{30}O_4$ (s. o.).

In das prachtvoll veilchenblau fluoreszierende Filtrat des Kolbeninhalts wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der abfiltrierte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in einem Erlenmeyerkolben wiederholt mit Äther übergossen und durchgeschüttelt. Der größere Teil geht in Lösung.

Der ungelöste Teil ist in Alkali mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz löslich ($C_{38}H_{30}O_4$). Blau fluoreszierende Substanzen enthält er nicht mehr.

Die Ätherlösung wurde in einem Scheidetrichter zunächst mit Wasser, in dem sich sehr wenig löst, und dann wiederholt mit konz. Ammoniak so lange durchgeschüttelt, bis die Ammoniaklösung nicht mehr blau fluoresziert.

Der ammoniakalischen Lösung kann die blau fluoreszierende Substanz durch Äther, am besten in einem kontinuierlich wirkenden Soxhletextraktionsapparat oder durch Ausschütteln mit Chloroform, das am besten kochend in den Scheidetrichter gebracht wird, oder auch in weniger reiner Form einfach durch Ansäuern entzogen werden. Möglicherweise liegt der Phenoläther des 3,5-Dioxytritancarbinols vor (s. o.); doch zeigte der reine Phenoläther niemals die enorm starke Fluoreszenz des durch die Kalizerlegung erhaltenen Körpers.

Die Ätherlösung, der die blau fluoreszierende Substanz mit Ammoniak entzogen wurde, hinterläßt beim Verdunsten eine braune Schmiere, aus der sich durch Ausziehen mit Petroläther (im Soxhletapparat) manchmal weiße Kriställchen gewinnen lassen, die an der Luft gelb werden. Meist scheidet sich jedoch die Substanz aus dem Petroläther ölig aus. Bei längerem Erhitzen löst sich dieselbe in Kalilauge ohne Fluoreszenz mit brauner Farbe; aus der Kalilösung läßt sich durch Schütteln mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung gewinnen. Die Lösung derselben in Alkohol oder Äther hinterläßt beim Verdunsten eine kristallinisch weiße Masse.

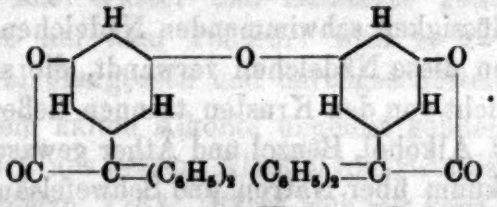
Die mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Kolbeninhalts wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Bei weiterem Erhitzen geht eine ölige Flüssigkeit über, die allmählich zum größten Teil erstarrt. Die Kristalle wurden auf dem Tonteller abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Sie erwiesen sich durch ihre Wasserlöslichkeit, ihren Schmelzp. 110° und die Eisenchloridreaktion als **Resorcin**.

Die alkalische Lösung wurde dann angesäuert und nochmals ausgeäthert. Der Ätherrückstand gibt an kaltes Wasser eine Substanz ab, die mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung liefert, offenbar liegt **Resorcylsäure** vor.

Hierauf wurde der Rückstand mit Wasser gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich reine **Benzoësäure** aus. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid wieder die rotviolette Reaktion. Der Rückstand wurde in Kalilauge gelöst, mit Salz-

säure angesäuert und sofort filtriert. Die Prozedur wurde öfters wiederholt; aus den Filtraten scheidet sich nur Benzoësäure aus. Der sofort mit Salzsäure ausgefallene Rückstand wurde zuletzt getrocknet und mit Benzol gekocht. Ein sehr kleiner Teil bleibt ungelöst. Die Lösung hinterläßt einen braunen Lack. Derselbe wurde zunächst mit Ammoniak behandelt, um die Reste der Benzoësäure zu entfernen; das meiste bleibt ungelöst. Das Ungelöste wurde auf dem Filter mit Kalilauge gewaschen; dabei geht ein Teil in Lösung, der größere Teil löst sich nicht mehr. Derselbe wurde auf dem Filter mit Alkohol übergossen; er löst sich darin vollkommen auf. Die Lösung ist im durchscheinenden Licht rötlichviolett, im auffallenden fluoresziert sie prachtvoll rot. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus.

3,5-Dioxytritansäurelaktonäther



Zur Reinigung wird der Körper (Darstellung s. S. 145) entweder aus Alkohol mit Hilfe des Soxhletextraktionsapparates umkristallisiert, oder man löst ihn in wenig Benzol, versetzt mit Äther und gießt in ungefähr dasselbe Volumen Alkohol. Aus der Lösung kristallisiert der Körper bei fortschreitender Verdunstung des Äthers allmählich aus. Rhombische oder hexagonale Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 224°.

Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, sehr leicht löslich in Benzol. In wäßrigen Alkalilösungen auch beim Kochen nicht löslich, in alkoholischer Kalilauge beim Kochen gelöst. Die frisch gefällte Säure löst sich in Soda beim Kochen.

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Äther blutrot. Durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird er nicht angegriffen, ebensowenig durch Acetylchlorid. Bei der trocknen Destillation geht ein kleiner Teil unzersetzt über. Der größere Teil wird zersetzt; es wird dabei Diphenylmethan gebildet. Im Kölbchen bleibt neben Kohle ein brauner

Körper zurück, der sich in Benzol mit rotbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz löst. In Alkohol, Äther und in Alkalien ist der fluoreszierende Körper nicht löslich, wohl aber in Benzol.

0,1440 g, 0,1815 g Substanz gaben 0,4215 g, 0,5472 g CO_2 und 0,0567 g, 0,0783 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{26}O_5$:	Gefunden:	
C	81,91	82,11	82,22 %
H	4,43	4,52	4,48 „ .

Dinatriumsalz des 3,5-Dioxytritansäureäthers, $[(C_6H_5)_2(C_6H_3ONa)C.COONa]_2O$.

5 g Natriumhydroxyd werden in 90 g Alkohol kochend gelöst und nach dem Erkalten filtriert. Mit dieser Lösung werden 2 g des Äthers ungefähr 15 Minuten lang gekocht. Das Salz scheidet sich teils in kristallinischen Krusten, teils in glänzenden, in der Flüssigkeit schwimmenden Nädelchen ab. Für die Analyse wurden diese Nädelchen verwandt, die sich durch Abschwemmen leicht von den Krusten trennen ließen. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol, Benzol und Äther gewaschen und über Nacht im Vakuum über Natron und Schwefelsäure getrocknet.

0,1394 g Substanz gaben 0,3420 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $[C_{20}H_{12}O_3Na_2]_2.O$:	Gefunden:
Na	12,95	13,17 %.

Titration:

0,2616 g, 0,2556 g Substanz verbrauchten 7,5 ccm, 7,2 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

Berechnet:	Gefunden:	
6,47	6,59	6,56 %.

Dikaliumsalz des 3,5-Dioxytritansäureäthers.

Angewendet: 7 g Kali, 70 g Alkohol, 2 g 3,5-Dioxytritansäurelaktonäther: übrige Darstellung wie beim Natriumsalz.

0,1231 g Substanz gaben 0,0553 g K_2SO_4.

	Berechnet für $[C_{20}H_{12}O_3K_2]_2O$:	Gefunden:
K	20,15	20,13 %.

Titration:

0,1704 g, 0,1489 g Substanz verbrauchten 4 ccm, 3,5 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

Berechnet:	Gefunden:	
10,07	9,15	9,16 %.

3,5-Dimethoxytritansäureätherdimethylester, $[(C_6H_5)_2(C_6H_3.O.CH_3)C.COOCH_3]_2O$.

2 g Kaliumsalz des 3,5-Dioxytritansäureäthers werden mit etwas Wasser aufgeschlemmt, mit 15 g 33 %iger Kalilauge auf dem Wasserbad erhitzt, und 10 g heißes Dimethylsulfat (Wasserbadwärme) zugegeben. Nach Beendigung der ziemlich heftig verlaufenden Reaktion wird mit Wasser versetzt und heiß filtriert. Das Filtrat enthält keine verarbeitenswerten Mengen.

Der zerriebene Rückstand wird mit Soda auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert, um etwa noch vorhandene geringe Mengen des Monomethyläthers zu entfernen; das in Soda Unlösliche wird mit Wasser und Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller wird er zweimal mit viel kaltem Alkohol übergossen und durchgeschüttelt (s. u.).

Die in dem kalten Alkohol ungelöst gebliebene Dimethylverbindung wird aus heißem Alkohol umkristallisiert. Spießige Nadeln. Schmelzp. 176°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure sofort blutrot.

0,1573 g, 0,1217 g Subst. gaben 0,4459 g, 0,3461 g CO_2 und 0,0836 g, 0,0652 g H_2O.

	Berechnet für $(C_{22}H_{18}O_5)_2O$:	Gefunden:	
C	77,87	77,31	77,55 %
H	5,60	5,90	5,95 „.

Engt man den mittels kaltem Alkohol erhaltenen Auszug ein (s. o.), so scheidet sich eine körnig kristallinische Masse aus, die meist etwas gelb gefärbt ist. Die Verbindung schmilzt bei 91°; beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt lebhafte Gasentwicklung, die gegen 150° beendet ist. Die Verbindung färbt sich mit starker Schwefelsäure langsam rot; das Zersetzungsprodukt gelb. Die Natur dieser Verbindung konnte wegen der sehr schlechten Ausbeute nicht festgestellt werden, vielleicht liegt die asymmetrische (halb Lakton, halb Methoxymethylester) Dimethylverbindung des Äthers, auf den die Zahlen zur Not stimmen, vor.

0,1312 g Substanz gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

	Berechnet für $C_{42}H_{32}O_6$:	Gefunden:
C	79,74	79,06 %
H	5,06	5,50 „.

3,5-Dimethoxytritansäureäther, $[(C_6H_5)_2(C_6H_3.OCH_3)\ C.COOH]_2O$.

2 g Kaliumsalz des 3,5-Dioxytritansäureäthers werden mit 10 ccm Wasser und 40 g 33 %iger Kalilauge erwärmt und 10 g Dimethylsulfat heiß zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser versetzt und filtriert; eine geringe Menge der Tetramethylverbindung bleibt zurück. Das Alkalifiltrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit Soda erwärmt, das Sodafiltrat angesäuert und der Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Sehr kleine, spießige Nädelchen. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure langsam rot. Die Verbindung schmilzt entweder bei 274° unter Zersetzung oder höher, manchmal erst gegen 304°. Die Erscheinung erweckt den Eindruck, als ob Zersetzungs- und Schmelzpunkt nicht zusammenfielen, so daß bei den höher als 274° schmelzenden Präparaten gleichsam eine Erhitzung über den Zersetzungspunkt vorläge.

0,0789 g, 0,1172 g Substanz gaben 0,2243 g, 0,3308 g CO_2 und 0,0407 g, 0,0586 g H_2O.

	Berechnet für $(C_{21}H_{17}O_3)_2O$:	Gefunden:	
C	77,53	77,53	77,04 %
H	5,23	5,73	5,56 „.

Verseifung des 3,5-Dimethoxytritansäureätherdimethylesters.

0,5 g der Dimethylverbindung wurden drei Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, dann die Lösung auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft, zweimal Alkohol, einmal Wasser zugegeben und jedesmal wieder eingedampft, schließlich mit Wasser versetzt und heiß filtriert. Der Rückstand ist unveränderte Dimethylverbindung; aus dem Filtrat wird durch Ansäuern und Umkristallisieren aus Alkohol der Monomethyläther vom Schmelzp. 274° rein gewonnen.

Die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid;

von

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer.**

Beschäftigt mit einer Untersuchung über die Beschleunigung von verschiedenen Oxydationsprozessen durch das Licht und andere Strahlungen, haben wir uns auch der Oxydation von Benzaldehyd bei Anwesenheit von Essigsäureanhydrid zugewandt, weil vor einigen Jahren der Eine von uns[1]) beobachtete, daß das Licht stark beschleunigend auf diesen Oxydationsprozeß einwirkt. Unsere Versuche haben uns dann auch dazu veranlaßt, diesen Prozeß noch einmal näher zu untersuchen, in der Hoffnung, die Widersprüche in den Versuchen und Meinungen von verschiedenen Autoren[2]) womöglich aufzuklären.

Experimentelles.

Oxydation von Benzaldehyd (1 Mol.) durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (2 Mol.).

Je 1 g Benzaldehyd (puriss. Kahlbaum) und 2 g Essigsäureanhydrid (Siedep. 133°—140°), mittels sehr kleinen Pipetten abgemessen, wurden in zwei Flaschen von $^1/_2$ l, welche zuvor je mit 25 g Sand (mit siedender Salzsäure und Wasser gewaschen und zuletzt geglüht) und Sauerstoff beschickt waren, dem diffusen Tagelicht ausgesetzt (Versuche I und II).

---

[1]) Jorissen, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 57, 58 (1897).

[2]) Erlenmeyer jun., Ber. 27, 1959 (1894); Jorissen, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 16 (1897); Arch. néerl. (1897); Ber. 30, 1952 (1897), Fußnote 2; Maandbl. v. Natuurwetensch. 1898, Nr. 7; Engler und Wild, Ber. 30, 1677 (1897); Nef, Ann. Chem. 298, 280 (1897); Michael, dies. Journ. [2] 60, 358 (1899); Baeyer und Villiger, Ber. 33, 1583 (1900).

Bei zwei weiteren Versuchen wurde der Sand fortgelassen (Versuche III und IV).

Weiter wurden zwei Flaschen von 2 l Inhalt je mit 4 g Benzaldehyd und 5 g Essigsäureanhydrid beschickt (Versuche V und VI). Dabei war die eine Flasche außerdem (Versuch V) mit 100 g Sand beschickt.

Nach einer Woche wurde der Inhalt der Flaschen in 75 bis 150 ccm Äther gelöst, dann wurden unter Kühlung I und III mit 50 ccm, V und VI mit 75 ccm 10 prozent. Natronlauge, II und IV mit 100 ccm 10 prozent. Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Nach Entfernung der Waschflüssigkeit und Verdampfung des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur blieb bei allen Versuchen eine sirupöse Flüssigkeit zurück, welche bei I, II, III und VI alsbald durch geringes Schütteln zur Kristallisation gebracht werden konnte; bei IV und V wurde dieses durch Einsähen eines Kriställchens aus einem der andern Versuche sofort eingeleitet.

Bei Versuch IV war die Masse leicht gelb, bei den anderen Versuchen nicht gefärbt.

Die Schmelzpunkte wurden zwischen 30° und 37° gefunden. Nach zwei Umkristallisationen aus Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 38° bis 39° und war also derjenige des Benzoylacetylperoxyds (Schmelzpunkt nach Nef 37°—39°).

Dieses Resultat bestätigt die Versuche Nefs, welche bei Anwesenheit von Sand angestellt wurden[1]), und steht in Widerspruch mit den Ergebnissen von dem Einen von uns[2]). Damals wurde von ihm starke Gasentwicklung beim Schütteln der ätherischen Lösung mit 10 prozent. Natronlauge gefunden. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb keine Lösung, aber es blieben Kristalle zurück von dem (unkorr.) Schmelzpunkte von 103°, welche also aus Benzoylperoxyd bestanden. Hier wurde also das Acetylsuperoxyd durch die Natronlauge zersetzt. Weiter wurde aber bei einem zweiten Versuche damals beim Schütteln keine Gasentwicklung beobachtet und es blieb beim Abdampfen des Äthers eine Flüssigkeit zurück, welche im Exsikkator über Schwefelsäure, später über Natriumhydroxyde,

[1]) Ann. Chem. 298, 284 (1897).

[2]) Jorissen, Maandbl. v. Natuurwetensch. 1898, Nr. 7.

eine zähe Masse bildete mit einem Schmelzpunkte von 65° bis 80°. Nach einer einzigen Umkristallisation aus Äther stieg der Schmelzpunkt auf 98°—105°. Es hatte sich also auch hier Benzoylperoxyd neben Acetylperoxyd gebildet; letzteres zersetzte sich allmählich im Exsikkator und bei der Umkristallisation wurde das übrige dieser Substanz größtenteils entfernt.

Es ergibt sich also, daß entweder Benzoylacetylperoxyd oder Benzoyl- und Acetylperoxyd entstehen.

Nef brachte zuerst 125 g Benzaldehyd und 250 g Essigsäureanhydrid in einen offenen Kolben und fand nach 43 Tagen Benzoylacetylperoxyd und Benzoylacetyloxyd in ungefähr gleichen Mengen. Offenbar war der Sauerstoffzutritt ungenügend gewesen. Bei späteren Versuchen mit kleinen Quantitäten und bei Vergrößerung der Oberfläche durch Sand erhielt er nur Benzoylacetylperoxyd.

Das Benzoylacetylperoxyd wurde von uns während 5 Stunden auf 50° erwärmt ohne merkliche Zersetzung.[1]) Bei der Abkühlung trat keine Kristallisation ein; diese konnte von einem Kristall Benzoylacetylperoxyd, nicht aber von Benzoylperoxyd eingeleitet werden.

Baeyer und Villiger[2]) beobachteten bei Zufügung von Sodalösung zu mittels etwas Äther verflüssigtem Benzoylacetylperoxyd eine Abscheidung von Benzoylperoxyd in wenigen Minuten.

Sie schreiben diese Abscheidung einer Verseifung zu, wobei zuerst Benzoylwasserstoffperoxyd, danach Benzoylperoxyd gebildet werden sollte. Unsrer Meinung nach braucht man diesen Umweg nicht anzunehmen.

Wir beobachteten keine schnelle Zersetzung von Benzoylacetylperoxyd durch 10 prozent. Sodalösung und zwar weder als wir zu dem in etwa kochendem Äther gelösten Benzoylacetylperoxyd etwas von der Sodalösung (erhitzt auf 40°) fügten, noch als wir das geschmolzene Peroxyd mit der auf 50° erhitzten Sodalösung schüttelten.

Es wurde aber eine langsame Zersetzung gefunden beim

---

[1]) Bei 85°—100° explodiert es (Nef).

[2]) Ber. 27, 1959 (1894).

Erhitzen mit der Sodalösung während einigen Stunden auf 50°. Nach einigen Tagen wurde der gebildete weiße Körper von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Der Schmelzpunkt war 101° unter Zersetzung. Nach Umkristallisieren aus Äther wurden schöne Kristalle erhalten (Schmelzp. 104°, uncorr., unter Zersetzung). Es war also Benzoylperoxyd. Die Erklärung, welche Baeyer und Villiger von den verschiedenen Ergebnissen von Nef und dem Einen von uns geben, scheint uns nicht in Einklang zu sein mit den im Obigen beschriebenen und damals schon im Maanbl. v. Natuurwetensch. mitgeteilten Resultaten.

Erlenmeyer jun.[1]) hatte bei Abwesenheit von Sand nur die Bildung von Benzoësäure beobachtet. Um dies zu erklären, brachten wir 1 g Benzaldehyd und 2 g Essigsäureanhydrid in ein Kristallisierschälchen mit einer Bodenfläche von 20 cm^2 und dieselbe Menge in ein anderes mit einer Bodenfläche von 150 cm^2, und setzten beide der Luft aus.

Im größten Schälchen war infolge der schnelleren Oxydation schon am nächsten Tag der Inhalt ganz fest, nicht aber im anderen. Nach einer Woche wurde der Inhalt von beiden zwischen Filtrierpapier ausgepreßt und die Schmelzpunkte bestimmt. Der Inhalt des kleinsten Schälchens ergab einen Schmelzpunkt von 120°—121° und war also Benzoësäure, der andere fing an bei 40° zu schmelzen, war aber erst bei 93° ganz flüssig. Nach einer Umkristallisation aus absolutem Alkohol wurde wieder bei 40° ein kleiner Teil flüssig, ganz geschmolzen war die Masse bei 113°. Wahrscheinlich hatte sich eine Mischung von Benzoësäure und Benzoylacetylperoxyd gebildet.

Bei geschlossenem Gefäß wird, auch bei Abwesenheit von Sand, also bei kleiner oxydierbarer Oberfläche, nur Peroxyd gebildet; bei offenem Gefäß ist dies nicht der Fall, es sei dann, daß die Oberfläche, z. B. mittels Sand, stark vergrößert wird.

Würden nun bei geschlossenen Gefäßen nur bei Anwesenheit von Sand das Doppelperoxyd oder die beiden Peroxyde gebildet, so könnte man dies einer zur Bildung notwendigen großen Oxydationsgeschwindigkeit zuschreiben. Jetzt könnte

[1]) Ber. 27, 1959 (1894).

man sich vorstellen, daß die Oxydation hauptsächlich in der Dampfphase stattfindet.

Wesen des Oxydationsprozesses. Betrachten wir die verschiedenen Gleichungen, welche von den in Fußnote 2 auf Seite 173 genannten Autoren aufgestellt sind, so ergibt sich u. a. folgendes:

Aus den Gleichungen, nach welchen, nach Michaels Meinung, die Reaktionen in zweiter Richtung verlaufen können[1]):

$$2C_6H_5.CO_3H + (CH_3CO)_2O = 2CH_3.CO_2H + (C_6H_5CO_2)_2O;$$
$$3(C_6H_5.CO_2)_2O + 2C_6H_5.COH = 4(C_6H_5.CO)_2O_2 + H_2O),$$

würde folgen, daß bei der Oxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf 8 Mol. Benzaldehyd 6 Mol. Sauerstoff verbraucht werden, was nicht übereinstimmt mit den Beobachtungen des Einen von uns, betreffend die Sauerstoffaufnahme.

Von den Gleichungen, welche Baeyer und Villiger aufgestellt haben:

$$C_6H_5.COH + O_2 = C_6H_5.CO.O.OH,$$
$$C_6H_5.CO.O.OH + (CH_3.CO)_2O = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CO.O.O.CO.CH_3,$$

ist die erste eine hypothetische[2]); die zweite jedoch wurde von ihnen experimentell bestätigt.

Von den Gleichungen, welche damals die Meinung des Einen von uns wiedergaben, nämlich:

$$2C_6H_5.COH + 2O_2 = 2C_6H_5.CO_2H + 2O \text{ (aktiv)},$$
$$2(CH_3.CO)_2O + 2O \text{ (aktiv)} = 2(CH_3CO)_2O_2,$$
$$(CH_3.CO)_2O_2 + 2C_6H_5.CO_2H = (C_6H_5.CO)_2O_2 + 2CH_3.CO_2H,$$

kann die dritte nicht aufrecht gehalten werden, weil Nef beobachtete, daß eine Mischung von Acetylperoxyd und Benzoësäure nach 11 Tagen wenig verändert war.

Am wahrscheinlichsten für den Mechanismus des Oxytationsprozesses scheinen uns folgende von Nef gegebenen und experimentell bestätigten Gleichungen.

$$(CH_3.CO)_2O + 2C_6H_5.CO_2H = 2(C_6H_5.CO)(CH_3.CO)O + H_2O.$$
$$2(C_6H_5.CO)(CH_3.CO)O + H_2O_2 + 2(C_6H_5.CO)(CH_3.CO)O_2 + H_2O.$$

---

[1]) Das $C_6H_5.CO_3H$ ist nach ihm, wie auch schon Bach (Monit. scientif. juillet 1897) und Bodländer (Über langsame Verbrennung 1899) annahmen, das primäre Oxydationsprodukt des Benzaldehydes.

[2]) Vergleiche auch die Bemerkung von Engler und Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904, S. 90.

In welcher Weise das Wasserstoffperoxyd (oder Acetylperoxyd, welches eine gleichartige Umwandlung mit Benzoylacetyloxyd gibt) sich bildet bei der Oxydation des Benzaldehyds, bleibt jedenfalls zu erforschen übrig.[1]) Die endgültige Aufklärung des Mechanismus des Erlenmeyerschen Oxydationsprozesses wartet unsres Erachtens auf die Lösung des Benzaldehydoxydationsproblems.

Einfluß des Lichtes. Auf die alten Beobachtungen von Wöhler und Liebig[2]), Schönbein[3]), Chastaing[4]) und Jorissen[5]), über die Beschleunigung der Oxydationsgeschwindigkeit von Aldehyden durch das Licht sei hier nur hingewiesen.

Mit Versuchen über mehrere Lichtwirkungen und Strahlenwirkungen beschäftigt, schien es uns der Mühe wert, diese Beschleunigung hier näher zu studieren; es war z. B. interessant zu untersuchen, ob bei dieser Lichtwirkung, welche sich leicht mittels der Druckabnahme quantitativ verfolgen läßt, eine Vorperiode oder Induktionsperiode[6]), in welcher das Licht noch nicht zu völliger Tätigkeit gelangt, und eine Nachwirkung bemerkbar wären.

Es wurde ein Apparat, wie in der Figur abgebildet, gebraucht. Das gläserne Gefäß *A* hatte einen Inhalt von 65 ccm und war, an ein Manometer angeschmolzen, mit Eis-

---

[1]) Natürlich braucht das Acetylperoxyd sich nicht primär zu bilden. Nach Nef bildet es sich aus Essigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxyd. Noch sei erwähnt, daß Freer und Novy (Amer. Chem. Journ. 27, 161, 1902) aus ihren Versuchen betreffs des Einflusses von verschiedenen Stoffen (Sand, Papier, Baumwolle usw.) auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Benzaldehyd-Essigsäureanhydrid-Mischung den Schluß ziehen — wie, ist nicht recht deutlich —, daß die Oxydation dieser Mischung nicht „in any great measure" verursacht wird von ionisiertem Sauerstoff, daß aber der Sauerstoff, okkludiert von der einen oder der anderen Oberfläche, chemisch aktiver wird, und daß die Ursache dieser erhöhten Aktivität wahrscheinlich einer teilweise stattgefundenen Dissoziation der okkludierten Sauerstoffmoleküle in —O—O— liegt.

[2]) Ann. Chem. 3, 253 (1832); Ostwalds Klassiker, Nr. 22.

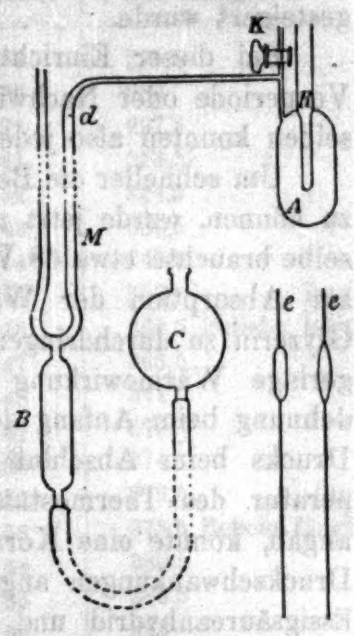
[3]) Dies. Journ. 74, 331 (1858).

[4]) Ann. chim. phys. [5] 11, 194 (1877).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 45, 46, 57, 58 (1897).

[6]) Vergl. Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. 100, 488 (1857).

essig gefüllt. Das Manometer war so eingerichtet, daß der Eisessig bei *d* immer auf derselben Höhe erhalten werden konnte (durch Heben oder Senken des Ballons *C*); damit aber kein Eisessig in den Kautschukschlauch gelangen konnte, war der untere vergrößerte Teil *B* des Manometers teilweise mit Quecksilber gefüllt, auf welchem der Eisessig sich befand. Die Bewegung von *C* geschah mittels einer Mikrometerschraube. Durch den Hahn *K* konnten Aldehyd und Anhydrid mittels kleiner Pipetten mit kapillär ausgezogenen Enden in das Reaktionsgefäß gebracht werden. Die Pipetten wurden vor und nach dem Ablaufen gewogen. Beim Wägen und Einbringen in den Apparat waren die Pipetten bei *e* zugeschmolzen. Waren sie eingebracht, so wurde das obere Ende abgebrochen. Im Reaktionsgefäße war ein kleines Röhrchen von sehr dünnem Glase eingeschmolzen, in welches ein kleines dünnwandiges Röhrchen mit 5 mg Radiumbromid sehr enge anschließend gebracht werden konnte. Es war also möglich, den Einfluß der Strahlen, welche in das Innere des Gefäßes gelangten, zu untersuchen.



Das Gefäß wurde in einen Thermostat (großes Becherglas) mit Toluolregulator und Wittschem Rührer gebracht. Die Temperatur war 25°.

Im Dunkeln war die Oxydation (in Luft) eine langsame. Die Druckabnahme des Sauerstoffs bei Anwesenheit von 0,548 g Essigsäureanhydrid und 0,178 g Benzaldehyd war etwa 10 mm Essigsäure in 30 Minuten. Wurde der gläserne Thermostat durch 2 Gasglühlichtbrenner belichtet, so war die Oxydation nur unmerklich beschleunigt.

Diffuses Tageslicht aber hatte einen großen Einfluß. Es wurde dazu der Thermostat ganz mit einem schwarzen Tuch bedeckt; dieses konnte aber schnell entfernt werden. Es wurde nun gefunden (bei Anwesenheit von etwa denselben Mengen der reagierenden Körper wie oben), daß, während die Druckabnahme

im Dunkeln zwischen 1 und 0,4 mm schwankte, diese bei Belichtung mit diffusem Tagelicht auf 6 bis 3 mm pro Minute gesteigert wurde.

Bei dieser Einrichtung des Versuchs konnte von einer Vorperiode oder Nachwirkung nichts konstatiert werden, dieselben konnten also jedenfalls nicht lang sein.

Um schneller die Belichtung und Verdunkelung einschalten zu können, wurde jetzt mit einer Bogenlampe belichtet. Dieselbe brauchte etwa 48 Volt und $12^1/_2$ Ampère; das Licht hatte zur Absorption der Wärmestrahlen eine 5 cm dicke Schicht Glyzerin zu durchdringen; dessenungeachtet fand immer eine geringe Wärmewirkung statt, welche sich durch eine Ausdehnung beim Anfang der Belichtung, und eine Abnahme des Drucks beim Abschluß bemerkbar machte. Weil die Temperatur des Thermostats aber diese Erwärmung quantitativ angab, konnte eine Korrektion für die hierdurch verursachten Druckschwankungen angebracht werden. Wurden nun 0,51 g Essigsäureanhydrid und 0,19 g Benzaldehyd in den Apparat gebracht, so ergab sich ein ganz enormer Einfluß der Belichtung. Während die Druckabnahme im Dunkeln etwa 1 mm Essigsäure pro Minute war, wurde diese bei der Belichtung zu etwa 15 mm. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über diesen Versuch. Die Zahlen sind für die Temperaturschwankungen korrigiert.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß die Einwirkung des Lichtes sofort beginnt; eine geringe Nachwirkung scheint aber doch zu bestehen.

Diese wird bei graphischer Darstellung gut merkbar.

Bei einem folgenden Versuch wurde noch etwas schneller nach Anfang der Belichtung abgelesen, aber mit demselben Erfolg. Wurde aber momentan oder sehr kurz bis zu 5 Sek. z. B. belichtet, so konnte keine Einwirkung mittels des Manometers bemerkt werden.[1]) Wohl zeigte sich bei der Belichtung mit rotem und violettem Lichte eine große Wirksamkeit des letzteren, dagegen keine Einwirkung, außer der Wärmewirkung bei Belichtung mit ersterem.

[1]) So konnte auch keine plötzliche Ausdehnung beobachtet werden, wie in den interessanten Versuchen von Pringsheim, Wied. Ann. 32, 412 (1887) mit Chlorknallgas bei Belichtung.

Zeit in Minuten	Manometerstand in mm Essigsäure	Zeit in Minuten	Manometerstand in mm Essigsäure
0	1,5 Dunkel	37	271,5
3	4,5 „	38	289
6	6,5 „	39	297,5
9	9,5 „	41	313,5
12	11 „	42	324,5
15	13,5 „	43	334,5
18	— Belichtung fängt an	44	343,5
19	23	45	352 [auf
19,5	33,5	46	362,5 Belicht. hört
20,5	47	47	368,5
21	55	48	371
21,5	61,5	49	375
22	71,5	50	374
22,5	81,5	52	373,5 [an
23	88,5	53	375,5 Belicht. fängt
24	104	54	380,5
25	125	55	388,5
26	134	56	396
27	143,5	57	406
28	158	59	419 [auf
29	167	60	430,5 Belicht. hört
31	198,5	60,5	432
32	210,5	61	437,5
33	225	61,5	439,5
34	238,5	62	441,5
35	251	63	442
36	260,5	65	444

Bei einem Versuche mit einer roten und einer violetten Glasplatte, welche in das Bogenlichtbündel gehalten wurden, wurde bei der letzteren die Druckabnahme von etwa 0,5 mm im Dunkeln bis auf etwa 3 mm Essigsäure pro Minute beschleunigt.

Es ist uns noch nicht gelungen, sicher fest zu stellen, ob die immer auftretende Volumvergrößerung beim Anfang der Belichtung nur eine Wärmewirkung ist, wobei die größere Absorptionsfähigkeit von Luft, welche diese zeigt, wenn sie Spuren von Dämpfen vieler aromatischer Verbindungen enthält, mit in Betracht zu ziehen ist[1]), oder ob dabei auch an eine entweder

[1]) Heat Considered as a Mode of Motion, London 1865, 366;

physikalische oder chemische Änderung des Sauerstoffes zu denken ist.

Beim Anfang der violetten Belichtung wurde eine Periode des Anwachsens der Reaktionsbeschleunigung durch das Licht beobachtet, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Die mittlere Geschwindigkeit ohne Belichtung war etwa 1 mm pro Minute.

Zeit in Minuten	Manometerstand in mm Essigsäure	Änderung pro 1 Min. in mm Essigsäure
0 (violette Belichtung fängt an)	159,5	
1/4	160	
1/2	160	1
3/4	160,5	
1	161	
2	161,5	
2 1/2	164	
3 1/2	165	2,3
4	166	2
5	169	3
6	172	3

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß in der ersten Belichtungszeit die Beschleunigung der Oxydation, welche gemessen wird durch die Druckabnahme, zum Teile verdeckt wird durch die Ausdehnung des Gasgemisches.

Bei einem weiteren Versuche wurde statt der Bogenlampe Magnesiumlicht verwendet, das bei einer ziemlich großen Aktivität viel weniger Wärmestrahlen aussendet, wodurch die Volumänderungen auch weniger störend wirken. Es zeigte sich, daß etwa 5 Sekunden nach Anfang der Belichtung das Manometer den Einfluß dieser zu zeigen anfing. Auch zeigte sich hier wieder, wie bei der Bogenlampe, eine Nachwirkung von einigen Minuten (bei dem hier folgenden Versuch etwa 12 Minuten).

Contrib. to Molec. Physics in the Domain of Radiant Heat, London 1872, 99.

Zeit in Minuten	Manometerstand in mm Essigsäure	Druckabnahme pro 1 Min.	Zeit in Minuten	Manometerstand in mm Essigsäure	Druckabnahme pro 1 Min.
48	71		84	135	9
58	83	1,2	85	144 Belichtung	9
		1,1		hört auf	
68	94		85½	147	6
78	105,5	1,1	86	148,5	3
81	109 Belichtung	1,2	86½	150,5	4
	fängt an				
81¼	113	16	87	152	3
81½	115	8	88	154	2
81¾	116,5	6	93	165	2,2
82	118	6	98	174	1,8
83	126	8	103	180	1,2

Keinen merklichen Einfluß hatten Röntgenstrahlen von einer zwar ziemlich kleinen Röntgenröhre, auch nicht, wenn die Strahlen von oben auf den Apparat fielen und also außer der Wand des Apparates nur eine dünne Wasserschicht zu durchdringen hatten. Immerhin wird aber nur ein kleiner Teil der Strahlung in das Innere des gläsernen Gefäßes gelangt sein.

Auch 5 mg Radiumbromid (rein, R. Sthamer, Hamburg) änderten die Geschwindigkeit nicht.[1])

Es ist unsere Absicht, diesen Versuch in der Weise zu wiederholen, daß die Emanation des Radiums in die Gasmischung gelangt, also die Umlagerungen dieser sich im Innern des Reaktionsraumes vollziehen und die Strahlungen den größtmöglichen Einfluß ausüben können.

Was die Erklärung der beschleunigenden Wirkung des Lichtes betrifft, so sei hier der Kürze wegen nur hingewiesen auf die Betrachtungen von Engler und Weißberg[2]), Bodländer[3]), und Bredig und Pemsel.[4]) Während die drei erstgenannten einen Einfluß auf den Sauerstoff annehmen,

[1]) Mit demselben Präparate beobachteten wir wohl eine Einwirkung auf Chlorknallgas; siehe Ber. 38, 899 (1905).

[2]) Ber. 33, 1109 (1900).

[3]) Über langsame Verbrennung 1899, S. 404, 405.

[4]) Arch. f. wissensch. Photographie I, 33 (1899).

schließen beide letztgenannten aus ihren Versuchen zugunsten der Bredigschen Hypothese (Zerstäubung der sich oxydierenden Substanz unter dem Einfluß des Lichtes und also Vergrößerung der reagierenden Oberfläche).

Interessant scheint es uns deshalb zu untersuchen, ob die Oxydation bei flüchtigen Körpern auch bei der Belichtung des Dampfes beschleunigt wird. Aus den Versuchen von Ewan[1]) wurde wahrscheinlich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Acetaldehyddampf durch Belichtung zunimmt.

Bekanntlich haben u. a. Elster und Geitel[2]) eine Zunahme der Leitfähigkeit von Luft gefunden, in welcher Phosphor sich langsam oxydiert.

Herr Prof. J. Elster und Herr Prof. H. Geitel haben nun die Liebenswürdigkeit gehabt, auf unsre Bitte die Leitfähigkeit von Luft bei Ab- und Anwesenheit von Benzaldehyd (Triäthylphosphin und Terpentinöl) zu untersuchen. Es wurde aber statt eine Vergrößerung eine Verringerung der Leitfähigkeit gefunden. Ihrer Meinung nach wirken diese Stoffe ähnlich wie Staub oder Nebel, wahrscheinlich durch Belastung der Ionen der Luft, durch Bildung von sogenannten Molionen, und danach scheint eine ionisierende Wirkung der Substanzen nicht nachweisbar.

Es scheint uns aber immerhin möglich, daß die Zahl der Ionen bei der Oxydation der genannten Substanzen wohl zunimmt, aber diese Zunahme der Leitfähigkeit durch die Abnahme infolge der Bildung von Molionen verdeckt wird.

Vielleicht kann bei Vergrößerung der Oxydationsgeschwindigkeit doch eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet werden.

Wir hoffen, Versuche in dieser Richtung bald anstellen zu können.

Helder (Holland), im Juni 1905.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 337 (1895).

[2]) Wied. Ann. 39, 331 (1890); Phys. Zeitschr. 4 457 (1903).

Stereoisomere Menthole;

von

J. Kondakow.

Für den sekundären hydroaromatischen Alkohol-Menthol werden theoretisch acht Stereoisomere angenommen, von denen gegenwärtig aber nur fünf bekannt sind.

Von ihnen ist das sogenannte natürliche l-Menthol mit seinen vielen und gründlich untersuchten Derivaten am meisten bekannt. Bei der Substitution des Hydroxylwasserstoffs oder der ganzen Hydroxylgruppe des Menthols durch irgend welche einwertige Elemente Cl, Br oder Atomgruppen OR werden bekanntlich Derivate mit Linksdrehung in dem Falle erhalten, wenn das Drehungsvermögen des Methols selbst durch die ersetzende Gruppe entweder ganz aufgehoben, oder in entgegengesetzter Richtung verändert wird, wenn weiter dabei eine Umwandlung in andere Stereoisomere oder endlich eine tiefere chemische Umänderung stattfindet. Vielfache gegenwärtig bekannte Tatsachen zeigen, daß bei der Bereitung verschiedener Derivate des l-Menthols sowohl stereochemische als auch chemische Isomerisation beobachtet werden, welche die feste Grundlage zum Entstehen neuer Derivate geben, welche nicht mehr dem sekundären, sondern dem tertiären Menthol entsprechen.

Nach Annahmen, die schon längst von verschiedenen Forschern ausgesprochen wurden, erscheint als intermediäres Stadium einer derartigen Umwandlung das d-Menthol, der Antipode des l-Menthols, in welchem das Hydroxyl oder die ihn ersetzende Gruppe X in anderer Beziehung zum Wasserstoff der Isopropylgruppe steht, d. h. in einer Lage, welche zur Entstehung von Menthen, das dem d-Menthol entspricht, günstiger ist.

Diese Erklärung kann man nicht als befriedigend anerkennen, weil eine ganze Reihe von Tatsachen dem widersprechen.

Das aus dem beständigen l-Menthol erhaltene Menthen

hat den Bau Δ_3 aber nicht Δ_2, wie es zu erwarten wäre, wenn sich im l-Menthol tatsächlich das Hydroxyl und der Wasserstoff bei der Isopropylgruppe in einer Antistellung zu einander befänden. Andererseits ist das d-Menthol, wie jetzt bekannt ist, durchaus nicht so unbeständig, wie man annahm.

Dieses d-Menthol wurde bekanntlich von uns durch Reduktion des Ketons, welches im Buccoblätteröl *(Barosma betulina)* enthalten ist, gewonnen. Nach den neusten Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium von Herrn Dessler ausgeführt wurden, besteht dieses Öl aus a) Dipenten und Limonen, b) einem Keton mit sehr bedeutendem Drehungsvermögen $\alpha_D - = 51°$ für die bei 10 mm bei 86° siedende Fraktion, c) freiem und an eine feste Säure, Schmelzpunkt 94°, gebundenem Diosphenol. Das Keton kann aus dieser Ölsorte nur äußerst schwer rein abgeschieden werden, erstens schon deswegen, weil es sehr unbeständig ist; es verändert bei den verschiedenen Operationen seine optischen Eigenschaften; zweitens ist das Isolieren derselben aus den anderen Bestandteilen des Öls mit großen Schwierigkeiten verknüpft und langwierig.

Bedeutend leichter kann man dieses Keton aus der andern Ölsorte von *Barosma serratifolia* abscheiden, es ist ärmer an freiem und gebundenem Diosphenol.

Die Frage über die Konstitution dieses Ketons fürs erste unberücksichtigt lassend, erwähne ich nur, daß es ein flüssiges, sogar in der Kälte nicht festwerdendes Oxim gibt, weiter gibt es ein seideartig glänzendes kristallinisches Hydrazid vom Schmelzp. 80° und zwei feste Semicarbazone, das eine in Alkohol schwer löslich vom Schmelzp. 180° und das andere in Alkohol leichter löslich von dem Schmelzp. 123°.

Aus dem ersten Semicarbazon wurde durch Bearbeiten mit Schwefelsäure ein stark invertiertes Keton mit folgenden Eigenschaften gewonnen:

Siedetemperatur bei 10 mm 85,5°—86°, $d_{19,5} = 0{,}897$,
$[\alpha]_D = -22{,}3°$, $n_D = 1{,}45169$, $MR = 46{,}28$.

Bei der Reduktion dieses Ketons in methylalkoholischer Lösung vermittelst Natrium entsteht d-Menthol, welches schon früher beschrieben wurde [1]), es stellt augenscheinlich einen echten

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 483 (1896).

Antipoden des l-Menthols vor, obgleich es uns noch nicht gelungen ist, es mit dem Drehungsvermögen zu erhalten, welches ganz diesem letzteren entspricht.

Gegenwärtig besitzen wir von diesem seltenen Präparate annähernd 200 g. Die Haloidanhydride dieses Menthols sind alle rechtsdrehend; wie beim l-Menthol so werden auch hier bei ihrer Gewinnung stereochemische und chemische Isomerisationen beobachtet, infolgedessen entstehen auch aus dem d-Menthol unbeständige und beständige Haloidanhydride. Unter den ersteren befinden sich hauptsächlich Derivate des tertiären Menthols, die anderen bestehen aus beständigen rechtsdrehenden echten Derivaten des d-Menthols.

Das Menthen, welches aus diesem Menthol und seinen Derivaten erhalten wird, ist rechtsdrehend. Auf diese Weise ergibt sich, daß das d-Menthol in der Tat nicht die ihm zugeschriebenen Eigenschaften besitzt und die Annahmen, welche von verschiedenen Forschern über die stereochemische Beziehung des Hydroxyls zum Wasserstoff bei der Isopropylgruppe ausgesprochen worden sind, finden keine genügende tatsächliche Bestätigung.

Außer dem oben beschriebenen d-Menthol ist noch ein anderes rechtsdrehendes Menthol bekannt, welches zuerst von Beckmann[1]) erhalten und von ihm Isomenthol benannt wurde.

Dieses d-Isomenthol wird in geringen Mengen bei der Reduktion sowohl des l- als auch des d-Menthons zusammen mit dem d-Menthol erhalten. In größerer Menge wird es aus dem d-Menthylamin (Hermann, Ihssen, Beckmann) erhalten, das letztere wird seinerseits entweder aus dem Menthonoxim oder aus dem l-Menthon nach Leuckart gewonnen. Nach den Versuchen, welche von Hrn. Skworzow in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, wird auch das d-Menthon mit dem Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 26{,}91^\circ$ nach dem Verfahren von Leuckart zu d-Formylmenthylamin vom Schmelzp. $117^\circ - 118^\circ$, $(\alpha)_D - = + 154{,}47^\circ$ mit einer geringen Beimengung von l-Amin reduziert.

Dieses d-Isomenthol unterscheidet sich von unserem d-Menthol durch seine höhere Schmelztemperatur von $83{,}5^\circ - 84^\circ$

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 14 (1897).

und geringeres spez. Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +25{,}64^\circ$ bis $+27{,}07^\circ$; es wird zu d-Menthon oxydiert, welches ein d-Oxim gibt. Da eine bequeme Methode zur Darstellung dieses d-Isomenthols in größerer Menge fehlt, so sind seine Derivate fürs erste noch nicht untersucht worden.

Ungeachtet dieses Mangels kann man annehmen, daß es eines der theoretisch gefolgerten stereoisomeren Menthole sein wird, welches seinen optischen Eigenschaften nach eine intermediäre Lage zwischen den beiden oben erwähnten Antipoden des Menthols einnehmen wird, es wird aber dem d-Stereoisomeren näher stehen.

Ein anderes ebensolches intermediäres Isomenthol mit l-Drehungsvermögen, welches aber dem l-Antipoden näher stehen wird, kann vorausgesetzt werden. Solch ein Menthol kann vielleicht durch Reduktion des Iso-l-Menthons erhalten werden. Derivate dieser beiden Isomenthole (Haloidanhydride, Amine) werden sich wahrscheinlich als ähnlich oder identisch mit den Derivaten erweisen, deren Bildung in bestimmten Mengen vorausgesetzt werden muß bei der Überführung sowohl des l- als auch des d-Menthols besonders in Haloidanhydride. Diese Derivate werden in bezug auf die Derivate des d- und l-Menthols ein intermediäres Drehungsvermögen besitzen und beim Abspalten der Elemente HX Menthene mit gleichfalls intermediärem Drehungsvermögen ergeben.

Was die Stereokonstitution dieser beiden Isomenthole anbelangt, so kann in Ermangelung von Tatsachen für das erstere noch keine zweifellos abgeschlossene Annahme ausgesprochen werden, jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß in diesen beiden Mentholen die Lage der asymmetrischen Kohlenstoffatome eine andere ist, als im l- und d-Menthol.

Die übrigen vier Menthole werden entweder racemische oder nichtracemische Menthole vorstellen. Von diesen Mentholen sind jetzt drei bekannt.

Optisch inaktives Menthol wurde zuerst von Kremers[1]) aus optisch inaktivem Menthen erhalten, es hatte den Schmelzp. 29°—31°, mit diesem wird wahrscheinlich das vor kurzem von

[1]) Amer. chem. Journ. 18, 762 (1896).

Brünel[1]) nach dem Verfahren von Sabatier-Senderens aus Thymol erhaltene sogenannte β-Thymomenthol von dem Schmelzp. 28° und der Siedetemp. 217° identisch sein, falls das letztere in der Tat kein Drehungsvermögen besitzt.

Ein anderes optisch inaktives Menthol wurde von Beckmann[2]) erhalten.

Das dritte flüssige optisch inaktive Menthol wurde im Laboratorium von Wislecenius von Baehr dargestellt[3]), es wurde von ihm für ein besonderes stereoisomeres l-Menthol gehalten. Allein sowohl die physikalischen als auch chemischen Eigenschaften dieses Menthols stehen eher den Eigenschaften des tertiären, jetzt schon synthetisch dargestellten, als denen des sekundären Menthols nahe.

Besonders scharf tritt hervor die Unfähigkeit des Menthols von Baehr, ähnlich wie bei den tertiären Alkoholen überhaupt, ein Urethan zu bilden und die Leichtigkeit, mit welcher es Wasser abspaltet und wobei ein Menthen entsteht, welches optisch inaktiv ist und kein festes Nitrosochlorid gibt.

In unserem Laboratorium konstatierte Herr Schindelmeiser, bei seinen Untersuchungen des tertiären Menthols, welches nach unserem Verfahren[4]) und nach der Methode von Reychler dargestellt war, daß es so wie der Alkohol von Baehr kein Urethan gab, beim Stehen mit Carbanil Wasser abspaltet und ein Menthen von der Siedetemperatur 170°—175°, $d_{20/4} = 0{,}812$, $n_D = 1{,}45627$ gibt; es ist optisch inaktiv, bildet durchaus kein festes Nitrosochlorid sondern nur ein flüssiges. Dieses letztere ist für das erstere gar nicht untersucht; nach unseren Beobachtungen unterscheidet es sich durch verschiedene Eigenheiten von dem festen Nitrosochlorid. So destilliert es mit Wasserdampf ohne wirkliche Veränderung über, es ist nicht im Stande, leicht den Chlorwasserstoff ab-

---

[1]) Compt. rend. **140**, 252 (1905); **137**, 1268 (1903); Bull. soc. chim. [3] **33**, 269; **34**, 500; **35**, 569 (1905).

[2]) Dies. Journ. [2] **55**, 30 (1897).

[3]) Über die Synthese eines inaktiven Menthens. Leipzig 1898.

[4]) Bei der Darstellung des tertiären Menthols aus Jodwasserstoffmenthen mittels Ag_2O wurde beobachtet, daß das Menthen, welches sich neben dem Menthol bildet, rechtsdrehend ist. Dies hängt von der nicht vollständigen Umwandlung des Ausgangsmenthens in das Jodid ab.

zuspalten (beim Erwärmen mit Natriumalkoholat, mit essigsauren Salzen in essigsaurer Lösung, mit alkoholischer Kalilösung), folglich wandelt es sich nicht glatt in Nitrosomenthen um, teilweise darum, weil es sich dabei nicht verändert, teilweise aber eine tiefgehende Umänderung erfährt. Dieses flüssige Nitrosochlorid geht bei 11 mm bei 128°—152° über, nach dem Bearbeiten mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung destilliert es bei 128°—140°. Weder das Nitrosochlorid noch seine nach dem Bearbeiten mit Alkalien erhaltenen Produkte sind optisch aktiv.

Das oben beschriebene flüssige Nitrosochlorid unterscheidet sich scharf durch seine Eigenschaften vom festen, welches hauptsächlich von Kremers und seinen Schülern untersucht worden ist. Nach unseren Untersuchungen ergab sich, daß das feste Nitrosochlorid nicht mit Wasserdämpfen überdestilliert; dabei spaltet sich Chlorwasserstoff in so bemerkbaren Mengen ab, daß der Schmelzpunkt bis auf 110° sinkt. Die von verschiedenen Forschern beobachtete Verschiedenheit der Schmelztemperatur der Nitrosochloride hängt wahrscheinlich davon ab, daß sie ein Gemenge von Mono- und Dinitrosochlorid und deren Spaltungsprodukte vorstellen.

Die angeführte Verschiedenheit des festen und flüssigen Nitrosochlorids zeigte sich als bequemes Mittel zur Trennung ihrer Gemenge, welche aus den bekannten Menthenen mit so verschiedenem Drehungsvermögen entstehen. In allen den Fällen ergab es sich, daß das flüssige Nitrosochlorid, welches sich neben dem festen bildet, sehr ähnlich ist dem flüssigen Nitrosochlorid, welches aus dem dem tertiären Menthol entsprechenden Menthen[1]) entsteht. Obwohl wir so ein recht einfaches Verfahren zum Trennen des Nitrosochlorids gefunden haben, so konnten wir doch nicht die Natur dieses flüssigen Nitrosochlorids feststellen, weil es sehr schwierig andere charakteristische Verbindungen gibt. Weder durch alko-

---

[1]) Bei einer Gelegenheit fanden wir, daß ein flüssiges Nitrosochlorid nach dem Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge + 4,5° nach rechts drehte; dieses hing wahrscheinlich entweder von einer Beimengung des festen, noch nicht genügend abgeschiedenen Nitrosochlorids oder anderen unbekannten Beimengungen ab.

holische Kalilauge, noch durch essigsaure Salze oder Anilin wird der Chlorwasserstoff ganz abgespalten.

Zu Baehrs Menthol zurückkehrend, kann man nicht umhin, zu bemerken, daß, nach den oben angeführten Tatsachen zu urteilen, es in der Tat sehr ähnlich dem tertiären Menthol ist, anderseits stimmten auf den ersten Blick eine ganze Reihe anderer Beobachtungen mit der Annahme nicht überein.

Erstens unterliegt der Ketoncharakter des isomeren Menthenons von Kremers, des ungesättigten Ketons 3-Methyl-6-Isopropyl-Δ_2-Keto-R-Hexen, von Callenbach[1]) synthetisch erhalten aus den Säuren von Hagemann[2]), keinem Zweifel, wenn wir nach der Fähigkeit desselben, ein festes Oxim mit wenn auch noch unbekanntem Schmelzpunkt zu bilden, urteilen.

Nur muß hier bemerkt werden, daß Baehr, welcher die Ergebnisse von Hagemann und Callenbach nachprüfte und größere Mengen dieses Ketons in Händen hatte, keine Derivate desselben darstellte und untersuchte. So blieb es unaufgeklärt, ob das Oxim von Callenbach ein Derivat eines tatsächlich ungesättigten Ketons darstellte, oder ob nicht infolge einer Beimengung im ungesättigten Keton ein Additionsprodukt des Hydroxylamins zu einer anderen Verbindung, z. B. eines ungesättigten Alkohols entstand.

Wenn die Säure von Hagemann nicht ein Gemenge der β- und δ-Ketosäure vorstellt, wie es dieser Forscher selbst annimmt, und nicht eine β-Ketosäure mit den Funktionen eines Enols und Ketons ist, wie es Callenbach und Knövenagel annehmen, sondern eine δ-Ketosäure ist, welche in der alkalischen Lösung erst enolisiert wird, wie es in letzterer Zeit von Raabe-Rahm[3]) und Merling[4]) bewiesen wurde, so kann das Menthol von Baehr[5]), einem neuen sekundären Alkohol, dem Orthocymol entsprechen, obgleich kaum die Eigenschaften dieses Alkohols den Eigenschaften des tertiären Alkohols so nahestehen werden. Wenn der Alkohol von Baehr bei einer Nachprüfung sich in der Tat als tertiärer erweisen wird, so

[1]) Ber. 38, 939 (1905).
[2]) Ber. 38, 979 (1905).
[3]) Ber. 38, 939 (1905). [4]) Ber. 38, 979 (1905).
[5]) Baehr hat nicht die Oxydationsprodukte seines Alkohols untersucht.

muß aus der Säure von Hagemann bei der Einführung der Isopropylgruppe vermittelst Isopropyljodid und Natrium nicht eine Substitution in der Säuregruppe, wie angenommen wird, sondern eine Addition $(CH_3)_2CHNaJ$ zur Carbonylgruppe stattfinden, ganz analog den metallorganischen Verbindungen (Magnesium, Zink), welche zu den cyklischen und acyklischen Ketonen addiert werden. Bevor die angeführten unverständlichen Widersprüche durch die Untersuchungen von Raabe-Rahm und Merling nicht aufgeklärt werden, ist es gestattet zu konstatieren, daß nicht einer der bekannten sekundären Alkohole des Para- und Metamenthans dem Alkohol von Baehr ähnlich sind.

Wenn Baehrs Menthol keinem aller aufgezählten Menthole mit Ausnahme des tertiären entspricht, so steht er auch dem optisch inaktiven flüssigen Menthol nicht nahe, welches wir durch Reduktion des Diosphenols erhalten haben.

Dieses Menthol siedet bei 214,5°—216° (759 mm) und 98°—100,5° (12 mm); $d_{20} = 0{,}9052$; $n_D = 1{,}464456$; MR = 47,5956.

Beim Abkühlen erstarrt es zu einer glasigen Masse und gibt durch das optisch inaktive Jodid ein optisch inaktives Menthen von der Siedetemp. 168°—169°; $d_{\frac{19{,}8°}{4°}} = 0{,}8264$; MR = 45,73. Mit diesem, dem von Baehr nicht ähnlichen Menthol ist das sogenannte α-Thymomenthol von Brunel ähnlich, für dasselbe fand der Autor die Siedetemp. 215,5°, $d_{0°} = 0{,}913°$; er bemerkt, daß es beim Abkühlen kristallisiert und bei $-5°$ schmilzt. Beim Abspalten von Wasser auf eine unrationelle Weise, nämlich durch Phosphorsäureanhydrid oder pyroschwefelsaures Kalium erhielt Brunel ein Menthen von der Siedetemp. 167°—168°, $d_{0°} = 0{,}823°$ und Drehungsvermögen, welches er übrigens nicht anführt.

Bei aller Ähnlichkeit dieser beiden Menthole sind doch nicht genug Tatsachen da um zu behaupten, daß dieses Menthol mit dem α-Thymomenthol von Brunel identisch ist. Mir scheint es, besonders nach der letzten Abhandlung des Autors[1]), daß das β-Thymomenthol ein α-Thymomenthol ist, welches nicht genügend vom Keton gereinigt ist, das seine Kristallisation verhindert. Bevor diese Frage nicht endgültig gelöst

[1]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 569 (1905).

ist, muß mit den beiden oben angeführten optisch inaktiven Mentholen, dem festen und flüssigen, gerechnet werden.

Die Aufklärung des Verhaltens dieser beiden Menthole zu den bekannten optisch aktiven Mentholen und die Umwandlung der ersteren in die letztere, wenn sie nur eine racemische Verschiedenheit darstellen, stellt eine der wesentlichsten theoretischen Frage der Stereochemie überhaupt und der Stereoisomerie der Menthole in Sonderheit vor.

Dorpat, 13. Juni 1905.

Synthetisches und natürliches Phellandren;

von

J. Kondakow und **J. Schindelmeiser.**

Nachdem von Semmler[1]) festgestellt war, daß das Phellandren gerade die Strukturformel besitzt, welche von Wallach[2]) für die weniger wahrscheinliche gehalten wurde, war klar, daß dieses Phellandren aus dem mit ihm in genetischem Zusammenhange stehenden Carvomentholderivaten synthetisch gewonnen werden kann, worauf schon von dem einen von uns[3]) hingewiesen worden ist.

Zur Prüfung dieser Folgerungen gingen wir vom Carvomenthen aus, welches wir nach einem früher angegebenen Verfahren aus dem Carvomenthylchlorid dargestellt hatten. Solch ein Carvomenthen wurde nach dem Verfahren von Reychler in tertiäres Carvomenthol umgewandelt und aus ihm durch das Chlorid

Siedetemperatur 83,5°—84,5° bei 12 mm, $\frac{d_{20°}}{4°} = 0{,}932$.

das tertiäre Carvomenthen mit folgenden Eigenschaften dargestellt. Es siedete bei 174°—176°.

---

[1]) Ber. **36**, 1749 (1903).
[2]) Ann. Chem. **313**, 356 (1900).
[3]) Dies. Journ. [2] **68**, 294 (1903).

$$\frac{d_{20^\circ}}{4^\circ} = 0{,}811 \qquad n_D = 1{,}45709.$$

Berechnet: MR $C_{10}H_{18}$ F' 46,32. MR Gefunden: 46,23.

Sodann wurde aus diesem Kohlenwasserstoff das Dibromid erhalten, und zwar durch Bearbeiten desselben bei starker Abkühlung mit Brom, gelöst in Petroläther; letzteres war frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Bromierungsprodukt scheidet nicht Bromwasserstoff ab, destilliert bei 11 mm zwischen 130° und 144° über; $\frac{d_{20^\circ}}{4^\circ} = 1{,}208$; es ist optisch inaktiv wie der Ausgangskohlenwasserstoff.

Das Carvomenthenbromid gab beim Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge einen Kohlenwasserstoff, der in zwei Fraktionen geteilt werden konnte, die größte Menge siedete bei 175°—180°,

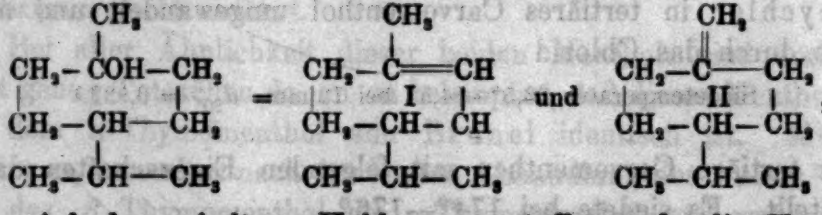
$$\frac{d_{20^\circ}}{4^\circ} = 0{,}825. \qquad n_D = 1{,}46693,$$

die kleinere bei 180°—185°,

$$\frac{d_{20^\circ}}{4^\circ} = 0{,}828. \qquad n_D = 1{,}4673.$$

Berechnet: $C_{10}H_{16}$ F^2 45,22. MR Gefunden: 45,56.

Beide Fraktionen sind optisch inaktiv, sie färben sich in einer Lösung von Essigsäureanhydrid durch Schwefelsäure intensiv himbeerrot. Da es diese Reaktion nicht mit dem Ausgangscarvomenthen teilt, anderseits sich durch die Siedetemperatur und das spez. Gewicht des erhaltenen Kohlenwasserstoffs von dem Ausgangskohlenwasserstoff unterscheidet, so liegt kein Zweifel vor, daß beide verschieden sind. Wenn wir den Bau des Carvomenthols, des Carvomenthens und des aus diesem Carvomenthenbromid erhaltenen berücksichtigen,



so wird der erhaltene Kohlenwasserstoff gerade die Konstitution haben, welche Semmler den Phellandrenen zuschreibt, oder er wird einen neuen Kohlenwasserstoff mit einer Äthylen- und einer Diagonalbindung vorstellen.

Der Unterschied unseres Kohlenwasserstoffs in der Siedetemperatur und im spez. Gew. von dem natürlichen Phellandren und dem dem Phellandren ähnlichen Kohlenwasserstoff, welcher von Harries[1]) nach einem Verfahren erhalten worden ist, das sich nur wenig von dem unseren unterscheidet, spricht gegen die Identität derselben; die weiten Intervalle der Siedetemperatur unseres Kohlenwasserstoffs sprechen dafür, daß er nicht einheitlich ist. Aus welchen Kohlenwasserstoffen er besteht, werden die weiteren Untersuchungen seiner Derivate zeigen, von denen das Nitrosat die größte Bedeutung für seine Charakteristik besitzen wird. Zur Vervollständigung der von uns untersuchten Isomerisationen in der Reihe der sekundären hydroaromatischen Alkohole haben ihre Additionsprodukte mit Haloïdwasserstoffsäuren eine besondere Bedeutung. Wenn das natürliche und das synthetische Phellandren in der Tat die Konstitution haben, welche ihnen Semmler zuschreibt, so müssen bei dem Addieren von Haloïdwasserstoffsäuren Dihaloïdverbindungen entstehen, welche infolge von Isomerisation sich in Haloïdanhydride umgruppieren werden, die nach ihrem Baue dem alten Terpinbau (Baeyer) entsprechen werden. Wenn eine derartige Isomerisation weiter vor sich gehen würde, so müßten Derivate des Dipentens erhalten werden.

Da das natürliche Phellandren eine bestimmte Konstitution besitzt (welche Produkte es mit den Haloïdwasserstoffsäuren gibt, ist noch ungenügend aufgeklärt), so mußten, bevor wir diese Reaktion zur Charakterisierung unseres Kohlenwasserstoffs benutzten, die Additionsprodukte der Haloïdwasserstoffsäuren zu einem der natürlichen Phellandrene untersucht werden. Das Phellandren, welches in unserem Besitze war, war aus dem Phellandrumöl (*Phellandrum aquaticum*) der Fabrik von Schimmel & Co. erhalten, es siedete bei 165°—168°,

$$\frac{d_{20^\circ}}{4^\circ} = 0{,}844, \quad n_D = 1{,}47575, \quad [\alpha]_{D\,16^\circ} = +8^\circ\,37', \quad MR\ 45{,}28;$$

wie ersichtlich, stellt es ein d-Phellandren vor, welches wahrscheinlich ein optisch inaktives Isomeres enthält. Der Kohlen-

[1]) Ber. 38, 1812 (1905).

wasserstoff reagiert sehr energisch mit Chlorwasserstoff beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Essigsäure und gibt ein Gemisch von Monochlorid und Dichlorid, wie schon seinerzeit Pesci[1]) angab. Bei der fraktionierten Destillation dieses Gemisches wurde ein festes Monochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, von der Siedetemperatur 86° bei 11 mm und dem Schmelzpunkt annähernd 110° im zugeschmolzenen Röhrchen erhalten.

Seinen Eigenschaften nach steht dieses Produkt dem künstlichen Kampfer und festem Fenchylchlorid nahe. Es ist optisch rechtsdrehend.

Die zweite Fraktion besteht aus gesättigtem flüssigem Dichlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, mit der Siedetemperatur bei 16 mm 122,5°—125°,

$$d_{\frac{20°}{4°}} = 1{,}006, \qquad n_{D_{20°}} = 1{,}48516.$$

Gegenwärtig konnten diese Chlorprodukte bis zur Neugewinnung von Ausgangsmaterialien nicht eingehender untersucht werden. Es unterliegt aber auch jetzt keinem Zweifel, daß sie ganz bestimmte Verbindungen vorstellen, deren Untersuchung einerseits über Bau und Bestandteile der Phellandrene Aufklärung verschaffen wird, anderseits auch die Möglichkeit geben wird, neue Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Unsere weiteren Untersuchungen werden darauf gerichtet sein, der Frage näher zu treten, ob das natürliche Phellandren nicht ein Pseudopinen enthält und was der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff vorstellt.

Dorpat, 15. Juni 1905.

---

[1]) Gazzetta chim. Ital. 16, 225 (1886).

Über Fluoresceïn und die Nichtexistenz des β-Dinitro-p-dibrombenzols;

von

Gustav Heller und **Heinrich L. Meyer.**

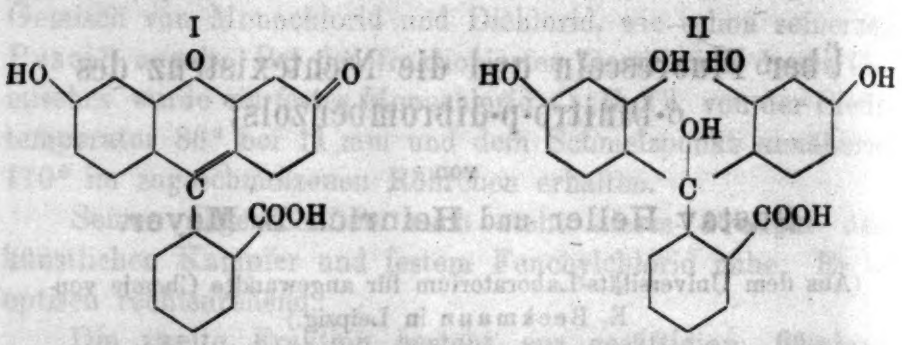
(Aus dem Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann in Leipzig.)

Im Jahre 1895 hat G. Heller[1]) den Nachweis geführt, daß beim Fluoresceïn in einem der beiden Resorcinreste das Hydroxyl in p-Stellung zum Methankohlenstoff steht; der Beweis wurde dadurch erbracht, daß es gelang, die durch Spaltung des Eosins erhältliche Dibromdioxybenzoylbenzoësäure zum Dibromxanthopurpurin zu kondensieren, wodurch sich dann auch die Stellung der Bromatome für denselben Resorcinrest ergab. Heller sagte damals, „die Anordnung des zweiten Resorcinrestes im Fluoresceïn und Eosin ist offenbar symmetrisch zum anderen, wenigstens liegt keine Tatsache vor, welche dagegen spräche.“ R. Meyer[2]) glaubte dann darauf hinweisen zu sollen, daß durch jene Versuche nur für die eine Hälfte der beiden Phtaleïne der Stellungsnachweis der Hydroxyle erbracht sei, während er durch Überführung der Dibromdioxybenzoylbenzoësäure in Eosin, wobei ein Dibromresorcin aus der dibromierten Säure abgespalten wird und nun nur in ganz bestimmter Stellung in ein zweites Molekül der Säure eintreten kann, auch für den zweiten Resorcinrest die Stellung der Hydroxyle nachwies.

Wir haben erst vor kurzer Zeit diesen Versuchen wieder Aufmerksamkeit schenken können und suchten den früheren Hinweis, daß die Anordnung des zweiten Resorcinrestes offenbar symmetrisch sei, durch experimentelles Material zu stützen. Dieses sollte sich auf folgende, damals nicht erwähnte Überlegung stützen. Betrachtet man die Figur des Fluoresceïns (I) oder Eosins, so ergibt sich, daß namentlich in dem Symbole,

[1]) Ber. 28, 314. [2]) Ber. 28, 1576.

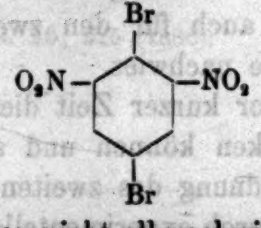
welches dem in die alkalische Spaltung eintretenden Hydrat zukommt, (II),



die beiden Resorcinreste vollständig symmetrisch zum Methankohlenstoff angeordnet sind.

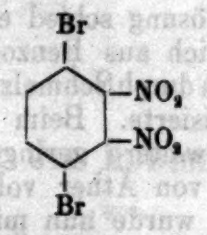
Wenn nun eine verschiedene Stellung der substituierenden Gruppen links oder rechts statthätte, so müßten auch bei der Spaltung notwendig zwei verschiedene Säuren resultieren; dies ist aber weder beim Fluorescein, noch Eosin auch nur andeutungsweise der Fall. Wir dachten indessen diese Argumentation noch dadurch zu stützen, daß wir versuchten, ein isomeres Dibromresorcin mit kreuzförmiger Anordnung der Substituenten (OH, Br, OH, Br) darzustellen und dann das daraus erhältliche isomere Eosin, sowie ein gemischtes Derivat aus je einem Molekül der beiden Dibromresorcine auf ihr Verhalten in der Alkalischmelze zu prüfen. Dieses Dibromresorcin scheint sich aber auf übersichtlichem Wege nicht darstellen zu lassen. Von den verschiedenen dahin zielenden Bemühungen soll eine Versuchsreihe nicht unerwähnt bleiben, weil dadurch einige Irrtümer in der Literatur berichtigt werden können.

Als β-Dinitro-p-dibrombenzol wird von **Austen**[1]) eine Verbindung beschrieben, welcher, nachdem die beiden Isomeren charakterisiert sind, die Konstitution

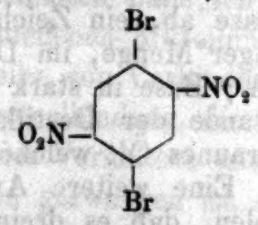


zukommen muß. Da es nicht allzuschwierig erscheinen konnte, diese Substanz in das Dibromresorcin überzuführen, so wurde versucht, sie nach den vorhandenen Angaben darzustellen. Von den drei möglichen, bei der Nitrierung des p-Dibrombenzols entstehenden Dinitro-p-dibrombenzolen ist die Verbindung

[1]) Ber. 9, 621, 918; vgl. Schoonmaker u. Vater, Am. Ch. J. 8, 186.



von Calhane und Wheeler[1]) genauer charakterisiert und durch Überführung in ein o-Diamin als in obiger Weise konstituiert nachgewiesen worden. Das γ-Derivat von der Stellung



wurde von Jackson und Wheeler[2]) aus dem Gemisch der Isomeren nach Abscheidung der α-Verbindung durch seine Schwerlöslichkeit in Äther getrennt, durch Reduktion in ein p-Diamin umgewandelt und dadurch seine Konstitution festgestellt.

Austen hat nun aus dem nach Entfernung der α-Verbindung restierenden Produkt durch fraktionierte Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff und Eisessig eine Substanz vom Schmelzp. 99°—100° isoliert, die er als β-Dinitrodibrombenzol bezeichnet und die das Hauptprodukt der Nitrierung sein soll, sowie auch verschiedene Derivate beschrieben.

Bei Wiederholung der Versuche unter der Abänderung, daß neben der α- auch die γ-Verbindung möglichst entfernt wurde, zeigte sich sehr bald, daß so keine reine Substanz erhalten werden konnte, sondern nach Schmelzpunkt und Kristallform stets Gemenge vorlagen. Da auf diesem Wege somit die β-Verbindung nicht leicht rein darzustellen war, wurde versucht, das entsprechende Diamin zu isolieren, da dieses sich voraussichtlich leichter reinigen ließ. Am besten gelang die Reduktion in folgender Weise. Je 10 g β-Dinitro-p-dibrombenzol (von α- und γ-Verbindung befreit und mit berechnetem N-Gehalt) wurden mit 75 g Eisessig zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 50 g $SnCl_2$ in 61 g Salzsäure (39 prozent.) während des Siedens zugetropft, wobei die Flüssigkeit sich bräunte. Nach weiterem $^1/_2$ stündigem Kochen unter Luftabschluß wurde im Vakuum zum Sirup verdampft, dieser mit Natronlauge übersättigt und die Base durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen. Die mit Ätzkali getrocknete

[1]) Amer. Chem. J. 22, 451. [2]) Daselbst 28, 456.

und konzentrierte Ätherlösung schied eine braungefärbte Kristallmasse ab, welche sich aus Benzol und Chloroform umkristallisieren ließ und sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als γ-(p)-Base charakterisierte. Beim ferneren Konzentrieren lieferte der Äther eine weitere geringere Kristallisation desselben Produktes. Der von Äther vollständig befreite Rückstand mehrerer Ansätze wurde nun mit Wasserdampf behandelt, wobei sehr langsam ein gelbes Öl überging, welches teilweise erstarrte. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend ausgeäthert; aus der konzentrierten Lösung schied sich etwas γ-Base ab, ein Zeichen, daß diese, wenn auch nur in sehr geringer Menge, im Dampfstrom mit übergeht. Weitere Mengen γ-Base in stark gebräuntem Zustande waren in dem Rückstande der Destillation enthalten. Der Äther hinterließ ein braunes Öl, welches kaum Neigung zum Kristallisieren zeigte. Eine weitere Aufarbeitung desselben ließ sich nun so erzielen, daß es dreimal mit wenig niedrig siedendem Ligroïn extrahiert wurde, wobei aus dem ersten und auch noch etwas aus dem zweiten Auszuge ein hellgelbes, allmählich kristallisierendes Öl in Menge von noch nicht 1 % des angewandten β-Körpers erhalten wurde; die Kristalle waren aber noch ein Gemenge von mehreren Substanzen und enthielten nur eine Amidogruppe.

0,1164 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 5,1 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $C_6H_3NBr_2$:	Gefunden:
N = 14 = 5,6	5,01 %.

Wie später gefunden wurde, bestand das Produkt hauptsächlich aus feinen, in Ligroïn ziemlich leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 57°.

Es scheint demnach, daß diesem Gemenge das sich bei der Bromierung des Benzols in sehr geringer Menge nebenher bildende m-Dinitrobenzol wenigstens partiell zu Grunde liegt. (Eines der beschriebenen m-Dibromaniline schmilzt bei 56,5°.) Der in Ligroïn schwer lösliche Teil erstarrte dann auch allmählich und erwies sich als α-(o)-Diamin mit dessen Eigenschaften und Schmelzpunkt; demnach ist auch die o-Dinitroverbindung nicht vollständig aus dem Gemenge der Isomeren abscheidbar.

Da es nun kaum wahrscheinlich ist, daß bei der Reduktion eine vollständige Verharzung der β-Base stattgefunden hat und diese in der braungefärbten Beimengung zu suchen wäre, deren Menge auch nicht bedeutend war, so sind wir der Ansicht, daß die β-Verbindung aus der Literatur zu streichen ist, wobei es dahin gestellt bleiben muß, ob die von Austen beschriebenen Derivate sich von der γ-Verbindung ableiten.

Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung;

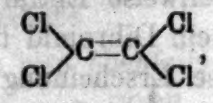
von

Hugo Bauer.

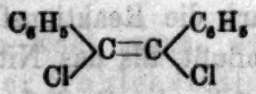
Vor mehreren Monaten habe ich in einer in den „Berliner Berichten" erschienenen Mitteilung[1]) darauf hingewiesen, daß es eine ganze Reihe von Verbindungen gibt, welchen trotz der sog. Kohlenstoffdoppelbindung, die man in ihnen auf Grund ihrer Synthese oder des Verhaltens analog konstituierter Verbindungen anzunehmen gezwungen ist, die Fähigkeit, Brom zu addieren, abgeht. Bei der systematischen Bearbeitung dieser Erscheinung habe ich gefunden und damals schon hervorgehoben, daß die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert wird, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen eine Anhäufung von Phenyl, COOR oder Bromatomen stattgefunden hat.

Die weiteren Untersuchungen in dieser Richtung haben ergeben, daß eine ähnliche Wirkung auch dem Chlor und dem Nitril zukommt.

Es addieren unter gewöhnlichen Umständen nicht



Tetrachloräthylen und



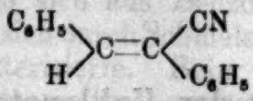
Dichlorstilben.

Verbindungen nun, welche C_6H_5, COOR und CN neben einander an eine Kohlenstoffdoppelbindung gebunden enthalten, sind, da sie verhältnismäßig leicht erhalten werden können, auch früher schon auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht worden. Sie liefern das Material, mit Hilfe dessen man, wenigstens qualitativ, die verschiedene Stärke des Einflusses auf die Fähigkeit Brom zu addieren bestimmen kann.

---

[1]) Ber. 37, 3317 (1904).

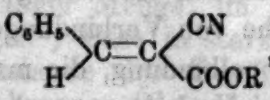
Das α-Phenylzimtsäurenitril,



addiert leicht Brom und gibt ein faßbares Dibromid.[1])

Ersetzt man aber in demselben das mit dem Cyan an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Phenyl durch Carboxäthyl, so erhält man den

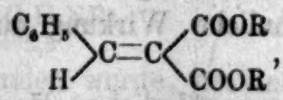
α-Cyanzimtsäureester,



und bei diesem findet eine Addition von Brom nicht mehr statt.[2]) Es wird also die Natur der Doppelbindung durch Austausch des Phenyls gegen Carboxäthyl in ganz enormer Weise geändert, oder der Einfluß eines COOR auf die Additionsfähigkeit ist bedeutend stärker als der eines C_6H_5.

Ersetzt man aber nun in dem α-Cyanzimtsäureester das Cyan ebenfalls durch ein COOR, so gelangt man zu dem

Benzalmalonester[3]),



bei welchem zwar eine teilweise Entfärbung des Broms stattfindet, ohne daß jedoch ein Dibromid in reinem Zustande sich isolieren ließe. Für diese Erscheinung werde ich später eine Erklärung zu geben versuchen. — Jedenfalls sieht man daraus, daß COOR weniger stark die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung beeinflußt, als das Nitril.

Die zunehmende Stärke der Beeinflussung läßt sich somit durch das Schema

$$C_6H_5 \longrightarrow COOR \longrightarrow CN$$

ausdrücken.

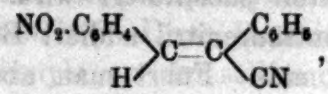
Ein analoges Verhalten zeigen auch die diesen drei Verbindungen entsprechenden Metanitroderivate.

---

[1]) V. Meyer u. Frost, Ann. Chem. 250, 158.
[2]) Carrick, dies. Journ. [2] 45, 501.
[3]) Claisen, Ann. Chem. 218, 131.

Das

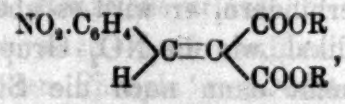
α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril,



addiert, ein Dibromid läßt sich isolieren.[1])

Der

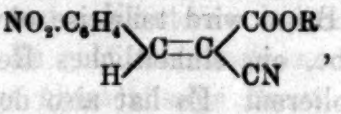
m-Nitrobenzalmalonester,



addiert schlecht, d. h. Brom wird teilweise entfärbt, das Reaktionsprodukt ist aber nicht einheitlich.

Der

α-Cyan-m-nitrozimtsäureester,



addiert nicht.[2])

Vergleicht man nun diese Eigenschaft der erwähnten drei Radikale mit ihrem sonstigen Verhalten, so findet man z. B. in der Beeinflussung der Dissoziationskonstanten eine ähnliche Reihenfolge.

Der K-Wert ist bei der Phenylessigsäure	0,00556
bei dem Halbester der Malonsäure	0,045
bei der Cyanessigsäure	0,37.

Es läßt sich dies also ebenfalls durch das Schema

$$C_6H_5 \longrightarrow COOR \longrightarrow CN$$

ausdrücken.

Man kann also wohl sagen, daß die Beeinflussung der Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, durch die negativierende Wirkung der an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bedingt ist, und zwar ist ihre Wirkung um so stärker, je negativierender dieselben auch sonst wirken.

Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch bei Verbin-

---

[1]) V. Meyer u. Frost, Ann. Chem. 250, 156.
[2]) Riedel, dies. Journ. [2] 54, 545.

dungen, bei welchen in dem eine Doppelbindung beeinflussenden Phenyl Wasserstoff substituiert wird. Das oben schon erwähnte α-Phenylzimtsäurenitril addiert Brom unter Bildung eines faßbaren Dibromids. Führt man aber in das β-Phenyl eine Nitrogruppe ein, und zwar in p-Stellung, so ist eine Bromaddition nicht mehr zu beobachten. Der Phenylrest allein war also in dieser Gruppierung noch nicht stark genug, um die Bromaddition zu verhindern, er wird es aber, sobald in ihn ein negativierendes Radikal, wie die NO_2-Gruppe, eingeführt wird. Und weiterhin kommt dann noch die Stellung des Substituenten in Betracht, denn, wie ich oben schon erwähnt habe, läßt sich von dem α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril ein Dibromid erhalten. Das Para-Isomere dagegen vermag keines zu bilden, und das Ortho-Derivat endlich verhält sich ähnlich wie der Benzalmalonester, Brom wird teilweise ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt, ein einheitliches Reaktionsprodukt läßt sich aber nicht isolieren. Es hat also den Anschein, als ob die Para-Stellung den stärksten Einfluß ausübe, dann kommt die Ortho-Stellung und die schwächste Wirkung in dieser Richtung käme der Meta-Stellung zu.

Diese Nitroderivate des α-Phenylzimtsäurenitrils sind von V. Meyer und Frost[1]) auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht. Hydroxylderivate bezw. deren Äther wurden zum Teil auch schon von diesen Forschern, zum Teil dann noch eingehender von Bistrzycki und Stelling[2]) bearbeitet, doch hat man bei ihrer Untersuchung mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das Brom außerordentlich leicht substituierend auf das hydroxylierte Phenyl wirkt und es durch Eintritt von Brom noch negativierender macht; dem entsprechend ist in den meisten Fällen von denselben kein, oder doch nur ein sehr labiles Additionsprodukt beobachtet worden.

Die Ursache der Nichtadditionsfähigkeit des Tetraphenyläthens will Biltz[3]) bei Anlaß der Synthese desselben durch sterische Hinderung erklären, er glaubt in neuerer Zeit[4])

---

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. 34, 3081 (1901).
[3]) Ann Chem. 296, 230.
[4]) Ber. 38, 203 (1905).

diese Ansicht dadurch bestärkt, daß er bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Tetraphenyläthen das 9,10-Diphenylphenanthren erhalten hat. Diese Reaktion soll nun erklären, daß die beiden Phenyle an demselben Kohlenstoffatom sich gegenseitig abstoßen, sodaß die Bildung eines Phenanthrenderivates vor derjenigen eines Fluorenderivates bevorzugt ist. Abgesehen davon, daß die Reaktionen mit Aluminiumchlorid in Bezug auf den Reaktionsverlauf in keiner Weise klar liegen, müßte doch nach dieser Auffassung die gegenseitige Abstoßung der beiden Phenyle erst recht Raum für die Addition schaffen. Als Unterstützung für seine Annahme führt Biltz die Additionsfähigkeit des Dibiphenylenäthens und des Tetraphenyläthylenoxyds an. Beim letzteren scheint die Addition überhaupt nicht so glatt zu verlaufen, da dasselbe nach Gurgenjang und v. Kostanecki[1]) mehr als zwei Atome Brom verbraucht. Es geht allerdings aus der Mitteilung nicht klar hervor, ob das überschüssige Brom nur zur Ausfällung des übrigens in allen Lösungsmitteln unlöslichen Bromproduktes nötig ist, oder ob es in Reaktion tritt.

Beim Dibiphenylenäthen scheint, vorausgesetzt, daß ihm tatsächlich die zugeschriebene Konstitution zukommt, ein Ausnahmefall vorzuliegen, da der Fluorenrest eher negativierender wirkt als zwei Phenyle.

Die Diphenylglycolsäure hat den K-Wert 0,092.
Die Fluorenolmethylsäure dagegen 0,100.

Es müßte also tatsächlich das Fluorenderivat schwerer addieren als ein entsprechendes Diphenylderivat.

Die Additionsvorgänge an und für sich sucht Michael[2]) unter Aufstellung einer Anzahl von Gesetzen mit dem negativ-positiven Charakter des Kohlenstoffs zu erklären. J. Thiele[3]) erklärt sie mit seiner bekannten Theorie der Partialvalenz, was mit der Annahme einer Teilbarkeit der Valenz und der Existenz freier Valenzen zusammenfällt. In neuerer Zeit ist Hinrichsen[4]) dafür eingetreten, unter Anlehnung an die Auffassung anorganischer Verbindungen, auch bei or-

[1]) Ber. 28, 2311 (1895).
[2]) Dies. Journ. [2] 60, 286.
[3]) Ann. Chem. 306, 87. [4]) Ann. Chem. 336, 223.

ganischen freie, also unbetätigte Valenzen anzunehmen. Diese Annahme erscheint mir nun zur Erklärung der vorliegenden Erscheinungen am geeignetsten, ja man wird durch dieselben zu einem derartigen Gedanken geradezu gedrängt.

Man hat eben dann ganz allgemein in den Verbindungen mit einer sog. Kohlenstoffdoppelbindung zwei Kohlenstoffatome vor sich, welche für gewöhnlich ihre vierte Valenz nicht betätigten. Der Additionsvorgang aber ist dann nichts anderes, als der Übergang der zwei dreiwertigen Kohlenstoffatome in zwei vierwertige. Wie es nun in der anorganischen Chemie eine Reihe von Verbindungen gibt, welche, wenn ein Teil ihrer Valenzen abgesättigt ist, die übrigen nicht mehr, oder nur schwer betätigen, so hat man bei den organischen ungesättigten Verbindungen denselben Fall, wenn die beiden die ungesättigte Verbindung bestimmende Kohlenstoffatome mit einer gewissen Anzahl gewisser stark negativierend wirkender Radikale oder Elemente abgesättigt sind. Gegenstand weiterer Untersuchungen ist es nun, das verschiedene Additionsvermögen der verschiedenen Elemente oder Radikale zu untersuchen, da die Addition, wie ja Nef[1]) schon hervorhebt, auch durch die Natur des Addenden bedingt ist.

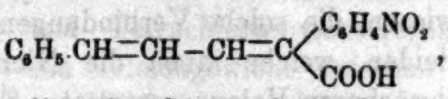
Es muß aber von vornherein hervorgehoben werden, daß damit der Kohlenstoff eine Ausnahme unter den in dieser Richtung untersuchten Elementen macht. Denn nach den Arbeiten von Ruff[2]) und von Abegg[3]) ist die Valenzbetätigung um so größer, mit je negativer wirkenden Elementen das betreffende Element verbunden ist, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

JF_5	JCl_3	JBr	
SF_6	SCl_4	SBr_2	
WF_6	WCl_6	WBr_6	WJ_2.

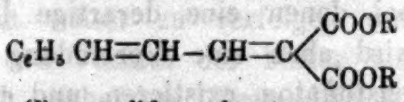
Hinrichsen hat bei seinen Untersuchungen in erster Linie Verbindungen mit sog. konjugierten Systemen verwendet. Er fand dabei einige Verbindungen, welche entgegen dem allgemeinen Verhalten dieser Körperklasse, Brom in der 1,4-

[1]) Ann. Chem. 298, 208.
[2]) Ber. 36, 2446 (1903).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 36, 330 (1904).

Stellung zu addieren, solches in der 3,4-Stellung tun. Derartige Verbindungen sind der Cinnamylidenmalonester und die p-Nitrophenylcinnamylenacrylsäure. Vergegenwärtigt man sich nun die Konstitution dieser zwei, so sieht man sofort, daß in denselben eben kein normales System konjugierter Doppelbindungen enthalten ist, sondern, daß dieselben eine normale Doppelbindung und eine solche enthalten, welche in ihrer Reaktionsfähigkeit durch zwei stark negativierend wirkende Radikale beeinflußt ist. Es ist also von vornherein schon zu erwarten, daß die Addition in erster Linie an der normalen Doppelbindung, als der reaktionsfähigeren, stattfindet.



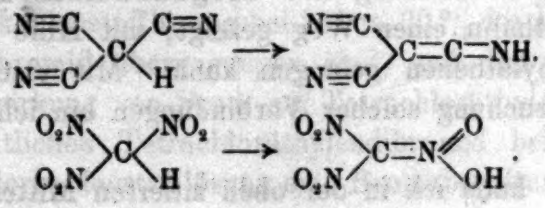
p-Nitrophenylcinnamylenacrylsäure.



Cinnamylidenmalonsäureester.

Es gibt nun aber weiterhin auch Fälle, bei denen wohl eine Betätigung der vierten Kohlenstoffvalenz primär stattfindet, das Reaktionsprodukt ist aber so labil und zeigt deutlich das Bestreben eine Form anzunehmen, welche ihm die Nichtbetätigung der vierten Kohlenstoffvalenz gestattet. Hier sei zuerst an die Erscheinung erinnert, daß unsymmetrische Diphenyläthene primär Brom addieren, aber unter Bromwasserstoffabspaltung in ungesättigte Verbindungen übergehen, wie dies zuerst von Hepp[1]) und neuerdings wieder von Hell und mir[2]) und Hell und Stockmayer[3]) beobachtet wurde.

Ferner hängt damit wohl auch die leichte Umlagerung verschiedener Verbindungen zusammen, wie diejenige des Cyanoforms resp. des Nitroforms.[4])



[1]) Ber. 7, 1411 (1874).
[2]) Ber. 37, 231 (1904). [3]) Ber. 37, 229 (1904).
[4]) Hantzsch u. Osswald, Ber. 32, 641 (1899).

Man kommt hierbei mehr darauf hinaus, bei derartigen Verbindungen eine gewisse Schwäche der vierten Kohlenstoffvalenz anzunehmen, d. h. die vierte Valenz des Kohlenstoffs ist durch eine Anhäufung von stark negativierend wirkenden Radikalen nicht mehr so vollwertig, daß sie ein so stark negatives Element wie Brom zu binden vermag, ohne daß hierbei die Möglichkeit der Addition eines anderen Elementes oder Radikals ausgeschlossen wäre. Wenn man nun diese Schlüsse, zu denen man zuerst bei den Kohlenstoffpaaren gekommen ist, auch auf Verbindungen mit nur einem Kohlenstoffatom anwendet, so habe ich oben schon auf die leichte Umlagerung hingewiesen, die solche Verbindungen unter Annahme einer Form erleiden, welche ihnen die Nichtbetätigung der vierten, also schwächeren Valenz gestattet. Sind es nun aber Verbindungen, bei denen eine derartige Umlagerung nicht möglich ist, so wird eben eine Verbindung mit einem ungesättigten Kohlenstoffatom existieren, und eine solche haben wir in dem Gombergschen Triphenylmethyl. Hieraus geht aber weiter hervor, daß die Existenz eines solchen nicht ohne weiteres zu den Unmöglichkeiten gehört, und daß Verbindungen von diesem Typus, bei welchem die Phenyle durch Substitution negativer gemacht sind, noch beständiger sein müssen.

Ein anderes aromatisches Radikal zeigt nun in noch viel erhöhtem Maße als das Phenyl eine Beeinflussung der Dissoziationskonstante der Säuren, es ist dies das α-Naphtyl.

Die Essigsäure besitzt den K-Wert				0,0018
Benzoësäure	„	„	„	0,006
α-Naphtoësäure	„	„	„	0,20.

Derartige Verbindungen waren bisher noch verhältnismäßig schwer zugänglich. F. S. Acree[1]) hat aber im letzten Jahre durch Ausdehnung der Grignardschen Reaktion auf α-Bromnaphthalin einen Weg gezeigt, mit Hilfe dessen man zu α-Naphthyläthenen gelangen kann. Mit einer eingehenderen Untersuchung solcher Verbindungen bin ich zurzeit beschäftigt.

Endlich habe ich in der oben zitierten Mitteilung in den Berl. Berichten und auch in dieser eingangs schon hervor-

[1]) Ber. 37, 627 (1904).

gehoben, daß man bei manchen Verbindungen mitunter eine teilweise Entfärbung des Broms bemerken kann; bei weiterer Untersuchung findet man aber, daß das Reaktionsprodukt nicht einheitlich ist, was z. B. an einem ungenauen Schmelzpunkt deutlich zutage tritt. Infolgedessen lag der Gedanke nahe, vom Gesichtspunkt des Gesetzes der chemischen Massenwirkung aus den Vorgang der Bromaddition an eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung als einen reversiblen Prozeß aufzufassen. Andeutungen hierzu sind auch in der Tat vorhanden, so wird vom Tetrachloräthylendibromid $CCl_2Br—CCl_2Br$ gesagt[1]), daß dasselbe beim Erhitzen auf ca. 200° Brom abspalte und Tetrachloräthylen regeneriere. Ferner hat Schenck[2]) ein Gleichgewicht zwischen Tetrajodäthylen und Dijodacetylen und Jod beschrieben. Ich versuchte nun diesen Gedanken weiter zu verfolgen und untersuchte zu diesem Zwecke den Verlauf der bisher nur als im Sonnenlichte vor sich gehenden Bromaddition an Tetrachloräthylen einerseits und die Dissoziation des Tetrachloräthylendibromids in Tetrachloräthylen und Brom andererseits quantitativ, indem ich von Zeit zu Zeit die verbrauchte bezw. gebildete Brommenge durch Titration mit Thiosulfat bestimmte. Diese Bestimmungen sind durch ein sehr langsames Einstellen des Gleichgewichtes sehr zeitraubend und mühselig und erfordern viele von einander unabhängige Versuchsreihen. Die genauen Angaben dieser auch noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche werden in einiger Zeit an anderer Stelle mitgeteilt werden. Hier möge nur angegeben sein, daß bei der Reaktion

$$\text{Tetrachloräthylen} + \text{Brom} \rightleftarrows \text{Dibromid}$$

in der Tat ein Gleichgewichtszustand sich einstellt, wenn in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 25° ca. 30 % des Äthylenkörpers in das Dibromid übergegangen sind, und daß man bei dem durch Einwirkung von Brom auf Tetrachloräthylen im Sonnenlicht erhältlichen Tetrachloräthylendibromid bei 100°—105° in Tetrachlorkohlenstofflösung eine Bromabspaltung beobachtet.

---

[1]) Beilstein, Handbuch, IV. Aufl., Bd. I, S. 170.
[2]) Schenck, Ber. 37, 3453 (1904).

Dadurch erklärt sich denn auch die teilweise Bromaddition bei verschiedenen Verbindungen, bei welchen eben dann das Gleichgewicht ziemlich in der Mitte liegt, während bei denjenigen Verbindungen, welche Brom leicht addieren, das Gleichgewicht so nach der einen Seite verschoben ist, daß wir den Additionsvorgang mit unsern heutigen Hilfsmitteln als praktisch zu Ende verlaufend ansehen müssen. Bei denjenigen aber, welche praktisch kein Bromadditionsprodukt liefern, liegt das Gleichgewicht so nach der andern Seite, daß das gebildete Bromid im Verhältnis zu der Äthylenverbindung verschwindet.

Stuttgart, Kgl. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie, April 1905.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

55. Über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung.

von

Hartwig Franzen.

Reduziert man die Hydrazone primärer oder as. sek. Hydrazine mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung, so erhält man ganz eigentümliche Reduktionsprodukte. Bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons wurden erhalten: Anilin, Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak, aus p-Isopropylbenzalphenylhydrazon Anilin, p-Isopropylbenzylanilin, p-Isopropylbenzylamin, Di-p-Isopropylbenzylamin und Ammoniak.

Ähnliche Basengemenge entstehen bei der Reduktion von Hydrazonen sek. as. Hydrazine, z. B. aus Benzaldiphenylhydrazon Diphenylamin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak, aus Benzylidenbenzylphenylhydrazon Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak.

Während das Auftreten von Benzylamin und Anilin resp. von Benzylamin und Diphenylamin unter den Reduktionsprodukten selbstverständlich und leicht erklärlich ist, indem einfach eine Reduktion unter gleichzeitiger Sprengung der Stickstoffkette angenommen werden kann, nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.CH_2.NH_2,$$

läßt sich das Auftreten des Benzylanilins unter den Reduktionsprodukten des Benzalphenylhydrazons schon schwieriger erklären. Einen Analogiefall haben wir jedoch in einigen Arbeiten von Curtius und seinen Schülern, welche nachgewiesen haben, daß bei der Reduktion von Aldazinen mit Zinkstaub und Eisessig quantitativ Dibenzylamine entstehen. Diese Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N \\ | \\ C_6H_5.CH:N \end{matrix} + 3H_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ \diagdown \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$

Benzaldazin — Dibenzylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$

Benzalphenylhydrazon — Benzylanilin.

Das Auftreten des Dibenzylamins unter den Reduktionsprodukten des Benzalphenylhydrazons als auch des Benzaldiphenylhydrazons läßt sich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Ich neigte zuerst zu der Annahme, daß das primär entstandene Benzylamin unter dem Einflusse der Essigsäure, des Zinkacetates oder des nascierenden Wasserstoffes eine Abspaltung von Ammoniak erlitte unter Bildung von Dibenzylamin:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NH_2 \\ C_6H_5.CH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ \diagdown \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$

Benzylamin — Dibenzylamin.

Daß eine solche Annahme nicht a priori von der Hand zu weisen ist, geht daraus hervor, daß es Liebermann und Jacobsen[1]) gelang nachzuweisen, daß beim Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig neben dem erwarteten β-Acetnaphtalid unter Ammoniakabspaltung auch noch bedeutende Mengen von β^1,β-Dinaphtylamin entstehen:

$$2C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_7.NH.C_{10}H_7 + NH_3$$

Naphtylamin — Dinaphtylamin.

Um zu sehen, ob eine derartige Reaktion auch beim Benzylamin möglich sei, wurde diese Base in alkoholischer Lösung mit Eisessig und mit Zinkacetat erhitzt; es wurde jedoch immer annähernd die angewandte Menge Benzylamin zurückgewonnen, ohne auch nur Spuren von Dibenzylamin nachweisen zu können. Auch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Benzylamin lieferte absolut kein Dibenzylamin.

Verständlich kann man sich die Entstehung der fünf Basen bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons jedoch machen, wenn man folgenden Reaktionsverlauf annimmt:

---

[1]) Ann. Chem. 211, 43.

1. Das Benzylphenylhydrazon wird reduziert zum sym. Benzylphenylhydrazin:

$$\underset{\text{Benzalphenylhydrazon}}{C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5} + H_2 = \underset{\text{sym. Benzylphenylhydrazin.}}{C_6H_5.NH.NH.CH_2.C_6H_5}$$

2. Das Benzylphenylhydrazin wird reduziert und gespalten in Anilin und Benzylamin:

$$\underset{\text{sym. Benzylphenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.NH.CH_2.C_6H_5} + H_2 = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{Benzylamin.}}{C_6H_5.CH_2.NH_2}$$

3. Ein Teil des Benzalphenylhydrazons wird hydrolytisch gespalten in Phenylhydrazin und Benzaldehyd:

$$\underset{\text{Benzalphenylhydrazon}}{C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5} + H_2O = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.NH_2} + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}}.$$

4. Das nach 3 entstandene Phenylhydrazin wird zu Anilin und Ammoniak reduziert:

$$\underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.NH_2} + H_2 = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2} + NH_3$$

5. Das nach 2 und 4 entstandene Anilin verbindet sich mit dem nach 3 entstandenen Benzaldehyd zu Benzalanilin:

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} = C_6H_5.N:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

6. Das nach 5 entstandene Benzalanilin wird zu Benzylanilin reduziert:

$$\underset{\text{Benzalanilin}}{C_6H_5.N:CH.C_6H_5} + H_2 = \underset{\text{Benzylanilin.}}{C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5}$$

7. Das nach 2 entstandene Benzylamin verbindet sich mit dem nach 3 entstandenen Benzaldehyd zum Benzalbenzylamin:

$$\underset{\text{Benzylamin}}{C_6H_5.CH_2.NH_2} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}} = \underset{\text{Benzalbenzylamin}}{C_6H_5.CH_2.N:CH.C_6H_5} + H_2O.$$

8. Das Benzalbenzylamin wird zu Dibenzylamin reduziert:

$$\underset{\text{Benzalbenzylamin}}{C_6H_5.CH_2.N:CH.C_6H_5} + H_2 = \underset{\text{Dibenzylamin.}}{C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5}$$

Um zu untersuchen, ob das Benzalanilin und Benzalbenzylamin, welche in den vorhergehenden Gleichungen als Zwischenprodukte angenommen werden, in saurer Lösung beständig seien,

wurden sie der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unterworfen; aus beiden Körpern wurden in guter Ausbeute die entsprechenden sek. Amine erhalten. Denselben Reaktionsverlauf hat man bei der Reduktion der Hydrazone sek. as. Hydrazine anzunehmen.

Die Reduktion der Aldazine mit Zinkstaub und Eisessig wird wahrscheinlich in derselben Weise verlaufen, wie die Reduktion der Hydrazone.

1. Das Aldazin wird zunächst halbseitig zum Hydrazon reduziert:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N \\ | \\ C_6H_5.CH:N \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:N \\ | \\ C_6H_5.CH_2.NH \end{matrix}$$

Benzaldazin — Benzalbenzylhydrazon.

2. Das Hydrazon wird hydrolytisch gespalten in Benzylhydrazin und Benzaldehyd:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N \\ | \\ C_6H_5.CH_2.NH \end{matrix} + H_2O = C_6H_5.CH_2.NH.NH_2 + C_6H_5.C\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$$

Benzalbenzylhydrazon — Benzylhydrazin.

3. Das Benzylhydrazin wird zu Benzylamin und Ammoniak reduziert:

$$C_6H_5.CH_2.NH.NH_2 + H_2 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + NH_3$$

Benzylhydrazin — Benzylamin

4. Der nach 2 entstandene Benzaldehyd verbindet sich mit dem nach 3 entstandenen Benzylamin zum Benzalbenzylamin:

$$C_6H_5\,C\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ H \end{matrix} + C_6H_5\,CH_2.NH_2 = C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5 + H_2O$$

Benzalbenzylamin.

5. Das Benzalbenzylamin wird zu Dibenzylamin reduziert:

$$C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5 + H_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$$

Benzalbenzylamin — Dibenzylamin.

Reduktion des Benzalphenylhydrazons.

50 g Benzalphenylhydrazon wurden mit 70 g Zinkstaub innig verrieben. Je 5 g dieses Gemisches wurden in 250 ccm siedenden 95 prozent. Alkohol eingetragen und 10 ccm einer Lösung von 140 ccm Eisessig in 100 ccm Alkohol hinzugefügt. Nach 10 Minuten langem Kochen wurde eine zweite Portion

des Zinkstaubhydrazongemisches und Eisessiglösung hinzugefügt und so fort, bis alles verbraucht war.

Nach Beendigung der Operation wurde das Reaktionsgemisch in einen Kolben gegossen, mit etwas Wasser versetzt und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis keine Öltropfen mehr übergingen. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft und die rückständige Salzmasse in wenig Wasser gelöst. Nachdem die Basen durch Natronlauge abgeschieden waren, wurden sie mit Äther aufgenommen; die trockne ätherische Lösung wurde verdampft und das rückständige Öl in Vakuum fraktioniert. Ein Teil ging bei 80°—90° (20 mm) über und erwies sich durch seine Reaktionen als Anilin. Der zweite Teil destillierte bei 170° bis 180° (20 mm) und erstarrte nach einiger Zeit zu einem weißen Kristallkuchen. Schmelzp. 39°. Benzylanilin.

Die nach dem Abdestillieren des Anilins und Benzylanilins im Kolben zurückbleibende Lösung wurde so lange mit konz. Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausgefallene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war. Beim Hinzufügen der Natronlauge trat Geruch nach Ammoniak auf. Es wurde wieder so lange Wasserdampf eingeleitet, bis nichts mehr überging. Die Destillate wurden nach dem Zusatz von Salzsäure zur Trockne gedampft, das Salzgemisch in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge die Basen abgeschieden und diese mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser versetzt und so lange Kohlendioxyd durch die beiden Schichten geleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Die beiden Schichten wurden getrennt, die wäßrige mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft.

Der Rückstand erwies sich als salzsaures Benzylamin. Die ätherische Schicht wurde getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Einige Tropfen destillierten zwischen 80°—90° (20 mm) und der Rest zwischen 160°—170°. Er erwies sich als Dibenzylamin.

Reduktion des p-Isopropylbenzalphenylhydrazons.

60 g p-Isopropylbenzalphenylhydrazon wurden in der vorher beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert.

Nach beendeter Reaktion wurde die grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit von dem unveränderten Zinkstaub abgegossen und unter Umschütteln in 1 l Wasser eingetragen. Beim Erkalten scheiden sich Öltröpfchen ab. Um die Abscheidung vollständig zu machen, wurde der Alkohol nahezu vollständig abdestilliert; nach dem Erkalten scheidet sich eine dunkelbraune Ölschicht ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Öl destillierte bei 220° (21 mm) als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei längerem Stehen in der Kälte erstarrte; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkoholäther wurden farblose große Tafeln erhalten, die bei 41,5° schmelzen: p-Isopropylphenylbenzylamin.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit so viel konzentrierter Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausgefallene Zinkhydroxyd wieder vollständig in Lösung gegangen war; hierbei konnte deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden. Die alkalische Flüssigkeit wurde jetzt so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sicher alle mit Wasserdampf flüchtigen Basen übergegangen waren. Nach dem Einengen der angesäuerten Destillate wurden die freien Basen mit Natronlauge abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser unterschichtet und so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis alles Carbonat ausgefallen und in dem Wasser gelöst war. Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade eingedampft und der Salzrückstand aus Alkohol umkristallisiert. Glänzende Blättchen, die bei 239°—240° schmolzen. Salzsaures p-Isopropylbenzylamin. Die ätherische Lösung gab nach dem Abdampfen ein Öl, welches sich durch seinen Siedepunkt von 182° und seine Reaktionen als Anilin erwies. Die nach dem Behandeln mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen verdampft und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Das aus Alkohol umkristallisierte salzsaure Salz bildet weiße glänzende Blättchen, die bei 222° unter vorherigem Sintern schmelzen. Salzsaures Di-[p-Isopropylbenzylamin].

Reduktion des o-Oxybenzylidenphenylhydrazons.

50 g Hydrazon wurden in der beim Benzalphenylhydrazon beschriebenen Weise reduziert. Die vom unveränderten Zinkstaub abgegossene alkoholische Lösung der Reduktionsprodukte gab beim Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser einen dicken weißen Niederschlag, der abgesaugt wurde. Der Niederschlag löste sich nicht in Äther, ging aber nach dem Behandeln mit Ammoniak leicht in Äther über. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein hellgelber Kristallkuchen, der, aus Ligroïn umkristallisiert, weiße Blättchen vom Schmelzp. 112°—115° gab, während in der Literatur der Schmelzpunkt für o-Oxybenzylanilin zu 108° angegeben ist.

0,1802 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	7,05 %	7,25 %.

Reduktion des Benzylidendiphenylhydrazons.

23 g Hydrazon wurden in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die alkoholische Lösung der Reaktionsprodukte wurde nach dem Abblasen des Alkohols und Essigesters mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war; dann wurden die freien Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Die Destillate wurden mit Salzsäure schwach angesäuert, vom Diphenylamin abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit fiel beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Basen ein dicker Niederschlag aus, der mit Wasser aufgenommen wurde Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Salzrückstand erwies sich als salzsaures Benzylamin.

Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht. Die Salzmasse erwies sich als salzsaures Dibenzylamin. Es wurden erhalten 5 g salzsaures Benzylamin und 3,5 g salzsaures Dibenzylamin.

Reduktion des Benzylidenbenzylphenylhydrazons.

25 g Benzylidenbenzylphenylhydrazon wurden in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis alles Benzylanilin übergetrieben war.

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade eingedampft, so lange mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war und dann die Basen mit Äther aufgenommen. In die ätherische Lösung wurde so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis keine Carbonate mehr ausfielen. Nach dem Aufnehmen der Carbonate mit Wasser wurde die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Salzrückstand erwies sich als salzsaures Benzylamin.

Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Salzsaures Dibenzylamin.

Reduktion von Benzalanilin.

40 g Benzalanilin wurden in der üblichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen und Natronlauge im Überschuß hinzugefügt. Nach dem Ausäthern wurde der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Schmelzp. 189° (25 mm). Erhalten 25 g Benzylanilin.

Siedept

Reduktion von Benzalbenzylamin.

15 g Benzalbenzylamin wurden in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen, mit Natronlauge im Überschuß versetzt, ausgeäthert, der Äther verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es wurden 12 g salzsaures Dibenzylamin erhalten.

Verhalten des Benzylamins beim Erhitzen mit Alkohol und Eisessig.

10 g Benylamin, 25 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol wurden 9 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abblasen des Alkohols und Essigesters

wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert und in die ätherische Lösung so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein kohlensaures Benzylamin mehr ausfiel. Das Carbonat wurde mit Wasser aufgenommen, die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen keinen Rückstand.

Erhalten: 13 g salzsaures Benzylamin.
Berechnet: 13,4 g „ „

Verhalten des Benzylamins beim Erhitzen mit Alkohol, Eisessig und Zinkacetat.

10 g Benzylamin, 50 ccm 95 prozent. Alkohol, 20 ccm Eisessig und 10 g Zinkacetat wurden 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Zur Wiedergewinnung des Benzylamins und ev. Trennung von gebildetem Dibenzylamin wurde ebenso wie vorher verfahren. Auch hier hinterließ der Äther beim Verdampfen absolut keinen Rückstand von Dibenzylamin.

Erhalten: 12,5 g salzsaures Benzylamin.
Berechnet: 13,4 g „ „

Verhalten des Benzylamins beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig.

36 g Benzylamin wurden der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig unterworfen, wie bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons beschrieben. Die Behandlung des Reaktionsgemenges geschah ebenso wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen. Dibenzylamin konnte nicht nachgewiesen werden.

Erhalten: 46 g salzsaures Benzylamin.
Berechnet: 48,2 g „ „

Bei der Bearbeitung eines Teils des experimentellen Materials erfreute ich mich der Unterstützung des Herrn Dr. Scheuermann, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sage.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht;

von

Alfred Benrath.

Die schon seit langer Zeit bekannten Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Klinger im Sommer 1904 genauer untersucht. Die Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten:

Eisenchlorid und Methylalkohol.

Die dunkelbraune Auflösung von 25 g sublimierten Eisenchlorids in 90 g wasserfreien Methylalkohols wurde, in ein Schießrohr eingeschmolzen, dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach vierzehn hellen Maitagen war die Flüssigkeit entfärbt, und große, fast farblose, ganz schwach bläuliche Kristalle hatten sich am Boden und an den Wänden abgesetzt. Das Rohr enthielt keinen Druck. Die Flüssigkeit wurde von den Kristallen abgegossen, wobei sie sich infolge der Rückbildung von Ferrisalz durch Oxydation an der Luft schnell braun färbte, und aus dem Wasserbad überdestilliert. Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert und dann nochmals fraktioniert. Die so gewonnene Flüssigkeit gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag und reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht, wohl aber Fehlingsche Lösung. Zur Prüfung, ob etwa Methylal bei der Reaktion entstanden sei, wurde eine Probe des Destillats mit der doppelten Menge Schwefelsäure im Rohr drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Es bildete sich keine reduzierende Substanz.

Eine andere Probe wurde mit Natronlauge geschüttelt und gab nun nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, und nach dem Versetzen mit Ammoniak einen Silberspiegel. Es lag also ein

gegen Säuren beständiges, durch Alkali leicht zersetzliches Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an einen Aldehyd vor, wahrscheinlich Chlormethylalkohol CH_2ClOH.[1]) Zum Beweis dafür, daß wirklich das Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Formaldehyds vorlag, wurde in die zuerst mit Natronlauge durchgeschüttelte und dann mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei trübte sich allmählich die Lösung, und nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein weißer Niederschlag abgeschieden, der beim Umlösen aus Benzol in farblosen Kristallen anschoß, die den Schmelzp. 210° aufwiesen und demnach aus Trithioformaldehyd bestanden.

Beim Versetzen des Destillates mit Wasser entwich ein brennbares, chlorhaltiges Gas von charakteristischem Geruch, das sich nur ganz langsam in viel Wasser auflöste. Es bestand aus Chlormethyl.

Die Kristalle, die sich im Rohr angesetzt hatten, wurden schnell auf einem Saugfilter abgesaugt, mit reichlichen Mengen Äther gewaschen und dann schnell in den Vakuumexsikkator gebracht, wo sie eine Minute lang getrocknet wurden. Die so bereiteten Kristalle wurden analysiert.

0,1593 g Substanz verbrauchten 12,39 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung, entsprechend 0,04398 g Cl.

Berechnet für $FeCl_2 + 4CH_3OH$:	Gefunden:
Cl = 27,85	27,61 %.

Aus 8 g des Salzes wurden 3 g bei 67° siedenden Methylalkohols isoliert. Die berechnete, in 8 g wirklich vorhandene Menge Alkohol beträgt 4 g. Trotz eifriger Bemühungen gelang es mir nicht, die Kristalle in trockenem Zustande aufzubewahren. Sie wurden bald braun und zerflossen selbst in gut verstopfter Flasche.

Die in dem Reaktionsgemisch nachweisbaren Stoffe sind also HCl, $FeCl_2$, CH_3OCl, CH_3Cl. Die Reaktion verläuft demnach im Sinne folgender Gleichungen:

$$CH_3OH + Fe_2Cl_6 = CH_2O + 2HCl + 2FeCl_2.$$
$$CH_2O + HCl = CH_3ClO.$$
$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O.$$

[1]) Lösekann, Chemikerztg. 14, 1408.

Als typische Sonnenwirkung ist hierbei nur die Reduktion des Eisenchlorids zu Chlorür und die damit Hand in Hand gehende Oxydation des Alkohols zu Formaldehyd anzusehen, während die Bildung des Chlormethylalkohols und des Chlormethyls auch im Dunkeln vor sich geht. Während aber ersteres sofort und quantitativ gebildet wird, da kein freier Aldehyd in der Lösung nachzuweisen ist, ist die Bildung des letzteren eine Funktion der Zeit.

Ähnlich wie bei der Einwirkung von sublimiertem Eisenchlorid auf absoluten Methylalkohol verläuft die Reaktion bei Anwendung von wasserhaltigem Eisenchlorid auf gewöhnlichen Methylalkohol. Nur scheidet sich dann das Ferrochlorid in Form von wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung $FeCl_2 + 4H_2O$ ab. Die bläulich grünen Kristalle wurden auf einem Saugfilter mit Methylalkohol und mit Äther gewaschen 5 Minuten lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

0,0762 g Substanz verbrauchten 7,57 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung, entsprechend 0,02687 g Cl.

Berchnet für $FeCl_2 + 4H_2O$:	Gefunden:
Cl = 35,68	35,27 %.

In stark wasserhaltigem Methylalkohol löst sich das entstehende Chlormethyl nur wenig auf. Es schwimmt dann als leicht bewegliche farblose Flüssigkeit auf der wäßrigen Lösung und entweicht beim Öffnen der Röhre in wenigen Minuten.

Eisenchlorid und Formalin.

40 ccm Formalin wurden mit 20 g wasserhaltigen Eisenchlorids insoliert. Nach 14 Tagen war die Lösung entfärbt, in der sich weiße Flocken von Trioxymethylen abgeschieden hatten. Das Rohr enthielt keinen Druck, beim Erwärmen der Lösung entwich keine Kohlensäure. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum aus dem Wasserbad von dem Ferrochlorid abdestilliert, das Destillat mit Pottasche neutralisiert und die Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser extrahiert und die Lösung wieder zur Trockne gedampft. Dann wurde dasselbe Verfahren noch einmal wiederholt. Die Lösung des auf diese Weise von

Formaldehyd befreiten Salzes reduzierte sehr stark Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Der Formaldehyd ist also aller Wahrscheinlichkeit nach zu Ameisensäure oxydiert worden im Sinne der Gleichung:

$$CH_2O + Fe_2Cl_6 + H_2O = HCO_2H + 2HCl + 2FeCl_2.$$

Man kann sich die Reaktion durch die Annahme erklären, daß sich zunächst die bei der hydrolytischen Spaltung des Eisenchlorids entstehende Salzsäure zum Teil an Formaldehyd anlagert, daß der so gebildete Chlormethylalkohol zu Formylchlorid oxydiert wird, und daß dieses sich sofort mit Wasser in Ameisensäure umsetzt.

$$HCOH + HCl = HC\begin{matrix}Cl\\OH\\H\end{matrix}$$

$$HC\begin{matrix}Cl\\OH\\H\end{matrix} + Fe_2Cl_6 = HCOCl + 2FeCl_2 + 2HCl$$

$$HCOCl + H_2O = HCO_2H + HCl.$$

Auch bei der Oxydation des Formaldehyds handelt es sich um Lichtwirkungen. Eine durch Eisenchlorid schwach gelblich gefärbte Formalinlösung wurde mehrere Wochen im Dunkeln aufbewahrt, ohne entfärbt zu werden. Ebensowenig entfärbte sie sich beim Kochen; es schieden sich vielmehr rotbraune Flocken von basischem Eisenchlorid ab. Reines Wasser wirkt andererseits auf Eisenchlorid auch nicht im Sonnenlicht ein.

Man sollte annehmen, daß bei der Oxydation des Formaldehyds Kohlenoxyd entstehen würde im Sinne der Gleichung:

$$CH_2O + Fe_2Cl_6 = CO + 2HCl + 2FeCl_2.$$

Es war aber kein Gas nachweisbar.

Eisenchlorid und Trioxymethylen.

2 g sublimiertes Eisenchlorid und 0,35 g Trioxymethylen wurden feingepulvert in trockenes Benzol eingetragen. Nach kurzem Schütteln des Gemisches fiel ein dunkelvioletter flockiger Körper aus, der sich spurenweise in Benzol mit violetter Farbe auflöste. Er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, während er von Alkohol, Wasser, Säuren

und Alkalien sofort in Eisenchlorid und Trioxymethylen zerlegt wird. In gleicher Weise wird er durch das Sonnenlicht zerlegt, während er im Dunkeln im verschlossenen Gefäß lange Zeit beständig ist. Eine reduzierende Wirkung übt das Trioxymethylen nicht aus. Es scheint sich um eine leicht zersetzliche Additionsverbindung von Eisenchlorid und Trioxymethylen zu handeln.

Eisenchlorid und Ameisensäure.

30 g sublimierten Eisenchlorids wurden in 90 ccm Ameisensäure aufgelöst, und die Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es stiegen reichliche Gasblasen auf, die starken Druck erzeugten. Im Schatten hörte die Gasentwicklung auf. Das Gas wurde mehrere Male abgelassen und in Kalkwasser geleitet, wo es einen weißen Niederschlag erzeugte; es bestand also aus Kohlendioxyd. An den Wänden der Röhre setzte sich Ferrochlorid ab. Als die Flüssigkeit entfärbt war, wurde das Rohr geöffnet, die Kohlensäure abgelassen und die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure behandelt, in der er sich völlig auflöste. Es war also keine Oxalsäure gebildet worden, woraus man schließen kann, daß die Ameisensäure völlig zu Kohlensäure oxydiert worden war, im Sinne der Gleichung:

$$H_2CO_2 + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + CO_2 + 2HCl.$$

Eisenchlorid und Äthylalkohol.

Eine Auflösung von 13 g wasserhaltigem Eisenchlorid in 60 ccm gewöhnlichem 95 prozent. Alkohol wurde insoliert Nach zwei Wochen war die Lösung entfärbt. Dieselbe wurde aus dem Wasserbad destilliert. Es ging eine stark salzsaure, nach Acetaldehyd riechende Flüssigkeit über, die ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung reduzierte. Sie wurde neutralisiert und mit Wasser verdünnt, wobei Chloräthyl gasförmig entwich. Die im Fraktionierkolben zurückgebliebenen grünen Kristalle bestanden aus Eisenchlorür, das mit 4 Mol. Wasser kristallisierte.

Der Versuch wurde mit sublimiertem Eisenchlorid und käuflichem absolutem Alkohol wiederholt. Das sich bei diesem

Versuch bildende weiße Ferrosalz kristallisierte nicht mit Alkohol, sondern mit 2 Mol. Wasser. Da das angewandte sublimierte Eisenchlorid Spuren von unlöslichen Verunreinigungen enthielt, so waren die Analysenzahlen der Salze nicht ganz genau.

0,2545 g Substanz verbrauchten 30,72 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung, entsprechend 0,10905 g Cl.

Berechnet für $FeCl_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Cl = 43,85	42,85 %.

Das zur Bildung dieses Salzes erforderliche Wasser entsteht, wenn die im Alkohol vorhandenen Spuren nicht genügen, bei der Bildung des Chloräthyls:

$$CH_3CH_2OH + HCl = CH_3CH_2Cl + H_2O.$$

Eisenchlorid und Äthyläther.

5 g sublimiertes Eisenchlorid wurden mit 20 g über Natrium getrocknetem Äthyläther insoliert. An den Wandungen setzten sich zunächst schwarze schmierige Krusten ab, die allmählich weiß wurden und sich loslösten. Als die ganze Masse weiß und die Lösung farblos war, wurde das Rohr geöffnet, das geringen Druck von Salzsäure enthielt, welche in großen Mengen in dem Äther aufgelöst war. Die Lösung wurde abfiltriert, das weiße talkartige Kristallpulver bestand aus wasserfreiem Eisenchlorür.

35 g wasserhaltiges Eisenchlorid wurden mit 100 ccm gewöhnlichen Äthers insoliert. Nach kurzer Zeit traten die Erscheinungen auf, die Franz Jahn[1]) im Jahre 1836 beobachtete: An den Wänden des Glasrohrs setzten sich „luftbläschenähnliche Körper“ ab, welche sich unter dem Äther zu einer schweren wäßrigen Flüssigkeit absetzten, deren Menge dem Fortgang der Reaktion gemäß zunahm, und aus welcher grünes wasserhaltiges Eisenchlorür auskristallisierte. Die Ätherschicht wurde abgehoben, mit Pottasche neutralisiert und über Pottasche getrocknet. Dann wurde der Äther aus dem Wasserbad abdestilliert. Es blieb ein dickes goldgelbes Öl zurück, das sich in Äther und Alkohol leicht auflöste, schwerer als Wasser war, in dem es unlöslich war. Es redu-

[1]) Pogg. Ann. 19, 322.

zierte ammoniakalische Silberlösung nicht, auch nicht nach dem Kochen mit Säuren, leicht dagegen nach dem Zugeben von Alkali. Seine alkoholische Auflösung gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag, während nach dem Schütteln mit Alkali und nachherigem Ansäuern mit Salpetersäure Silbernitrat eine reichliche Fällung von Chlorsilber bewirkte. Es hat sich also salzsaurer Aldehyd, $CH_3CH(OH)Cl$, gebildet. Die anderen Oxydationsprodukte, die wahrscheinlich aus Äthylchlorid oder Butan oder einem Gemisch aus beiden bestanden, konnten nicht isoliert werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Reaktion im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_2H_5OC_2H_5 + Fe_2Cl_6 = C_2H_4(OH)Cl + C_2H_5Cl + 2FeCl_2,$$

und

$$2C_2H_5OC_2H_5 + Fe_2Cl_6 = 2C_2H_4(OH)Cl + C_4H_{10} + 2FeCl_2.$$

Eisenchlorid und Acetaldehyd.

Sublimiertes Eisenchlorid löst sich in frisch destilliertem Acetaldehyd unter starker Wärmeentwicklung auf. Nach kurzer Zeit erstarrt diese Lösung zu einer schwarzen schaumigen Masse, die auch nach monatelanger Besonnung nicht entfärbt wird. Der Aldehyd scheint also zu verharzen.

80 ccm einer 50prozent. Acetaldehydlösung wurden mit 20 g wasserhaltigem Eisenchlorid insoliert. Die Lösung trennte sich in zwei Schichten, von denen die obere dunkelbraun, die untere, wäßrige, hellgelb wurde. Nach fünfwöchentlicher Belichtung wurde das Rohr geöffnet, die Schichten getrennt und die wäßrige im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert. Das Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Die Lösung des trockenen Baryumsalzes gab mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung und mit Alkohol und Schwefelsäure starken Geruch nach Essigäther. Bei der Oxydation des Aldehyds in wäßriger Lösung ist also Essigsäure entstanden:

$$CH_3CHO + HCl = CH_3CH(OH)Cl.$$
$$CH_3CH(OH)Cl + Fe_2Cl_6 = CH_3COCl + 2HCl + 2FeCl_2.$$
$$CH_3COCl + H_2O = CH_3CO_2H + HCl.$$

Kontrollversuche ergaben, daß Aldehydlösung von Eisenchlorid in der Dunkelheit selbst nach monatelangem Stehen nicht verändert wird.

Eisenchlorid und Essigsäure.

Sublimiertes Eisenchlorid wurde in Eisessig aufgelöst. Es schied sich nach einiger Zeit ein rostrotes Kristallpulver ab. Das Gemisch wurde insoliert, aber trotz 14 tägiger kräftiger Sonnenbestrahlung war keine Veränderung wahrnehmbar. Das rostrote Pulver soll an anderer Stelle beschrieben werden.

Auf Amylenhydrat, $(CH_3)_2C_2H_5COH$, wirkt Eisenchlorid lebhaft unter Wasserentziehung ein, sodaß von der Insolation der Lösung Abstand genommen wurde.

Zusammenfassung.

Im Folgenden soll noch einmal kurz zusammengestellt werden, welche Substanzen bei den einzelnen Versuchen mit einander reagierten, und welche Produkte dabei entstanden.

Eisenchlorid und Methylalkohol: $H_2C(OH)Cl$, CH_3Cl, HCl,
bei trockenen Substanzen $FeCl_2 + 4CH_3OH$,
bei wasserhaltigen Substanzen $FeCl_2 + 4H_2O$.

Formalin: HCO_2H, HCl, $FeCl_2 + 4H_2O$.

Ameisensäure: CO_2, HCl.

Äthylalkohol: CH_3CHO, HCl, C_2H_5Cl,
bei Anwendung von 95 prozent. Alkohol $FeCl_2 + 4H_2O$.
„ „ „ absolutem „ $FeCl_2 + 2H_2O$.

Äthyläther: $CH_3CH(OH)Cl$, HCl, C_4H_{10} (?).
In trockenem Äther $FeCl_2$.
In gewöhnlichem Äther $FeCl_2 + 4H_2O$.

Acetaldehyd: CH_3CO_2H, HCl, $FeCl_2 + 4H_2O$.
Bei Anwendung trockener Substanzen: Verharzung.

Essigsäure: Keine merkbare Einwirkung.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Über die Einwirkung schwacher konzentrierter Säuren auf Metallchloride;

von

Alfred Benrath.

Wenn man eine gesättigte Lösung zweier Salze abkühlt, so scheidet sich zuerst das am schwersten lösliche Salz aus. Ähnlich ist es in einer Lösung, in der sich eine Base und zwei Säuren befinden, von denen jede ausreicht, die Base zu binden. Eine Lösung von Chlorbaryum wird durch Schwefelsäure und durch Oxalsäure gefällt. Während aber im ersten Fall die Fällung vollständig vor sich geht, bleibt sie im zweiten unvollständig. Die Dissoziation der ohnehin schwachen Oxalsäure wird eben durch die freiwerdende Salzsäure dermaßen zurückgedrängt, daß das Löslichkeitsprodukt des Baryumoxalates nicht mehr erreicht wird. Aus demselben Grunde wird aus einer Chlorcalciumlösung durch Kohlendioxyd kein Carbonat gefällt. Will man nun den schwerlöslichen Salzen schwacher Säuren Gelegenheit geben, bei Gegenwart starker Säuren auszufallen, so muß man entweder ein Lösungsmittel wählen, in welchem das Löslichkeitsprodukt des in Frage stehenden Salzes äußerst klein ist, oder man muß Vorkehrungen treffen, durch welche die Dissoziation der starken Säure zurückgedrängt wird.

Beiden Forderungen wurde im vorliegenden Fall die Wahl der schwachen Säure selbst als Lösungsmittel gerecht. Löst man z. B. Metallchloride in Fettsäuren auf, so fallen je nach der Löslichkeit der einzelnen Produkte entweder die Chloride unverändert oder mit veränderten Mengen Kristallwasser aus, oder es treten an die Stelle des Chlors Reste der angewandten Säure. Auch die neu gebildeten Salze, die meistens Doppelsalze darstellen, kristallisieren mit größeren oder kleineren Mengen Kristallwasser oder -säure. Ich habe Chloride an-

gewandt, weil sie in vielen Lösungsmitteln leicht löslich sind, und weil sie durch Titration leicht analysiert werden können.

Ferrichloridformiat[1]), $Fe_2Cl_2(HCO_2)_4 + H_2O$.

5 g sublimiertes Eisenchlorid wurden in 10 g Ameisensäure in der Wärme aufgelöst, wobei Salzsäuredämpfe entwichen. Aus der anfangs klaren, rotbraunen Lösung schieden sich beim Erkalten kleine kanariengelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit Ameisensäure, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie sind in Äther, Benzol, kaltem Alkohol, Wasser und Eisessig unlöslich; in den drei zuletzt genannten Lösungsmitteln lösen sie sich in der Wärme mit rotbrauner Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser fällt ein braunroter Niederschlag aus, wahrscheinlich ein basisches Salz. Erhitzt man die Kristalle für sich, so färben sie sich rotbraun. Dieselben Kristalle bilden sich, wenn man, statt sublimiertes Eisenchlorid anzuwenden, kristallisiertes nimmt. Auch beim Schütteln von Eisenchlorid mit kalter Ameisensäure kann man sie erhalten, aber nur sehr langsam. Aus den Analysen berechnet sich die Zusammensetzung $Fe_2Cl_2(HCO_2)_4 + H_2O$.

0,2515 g Substanz lieferten 0,1045 g Fe_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 29,39	29,09 %.

I. 0,291 g Substanz lieferten 0,222 g AgCl.
II. 0,3675 g Substanz lieferten 0,2745 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 18,64	18,87	18,67 %.

0,4355 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,196 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 12,59	12,41 %
H = 1,57	1,82 „.

0,679 g Ferrichloridformiat wurden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei die gelbe Farbe allmählich in eine rotbraune umschlug. Nach 20 Tagen war das Gewicht konstant geworden. Der Rückstand wog 0,456 g = 59 % der

[1]) Vergl. Scheurer-Kestner, J. B. 1863, S. 257.

angewandten Menge. Er bestand aus einem braunroten Pulver, das in Wasser und Salpetersäure unlöslich, in heißer Salzsäure klar löslich war. An kochende Natronlauge gab es Chlor ab. Die Analyse gab die empirische Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + 14\,Fe_2O_3 + 18\,H_2O$.

0,121 g Substanz, mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen, verbrauchten 3,53 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung, entsprechend 0,01253 g Chlor.

0,109 g Substanz lieferten 0,082 g Fe_2O_3.

Ber. für $Fe_2Cl_6 + 14\,Fe_2O_3 + 18$ aq.:	Gefunden:
Cl = 11,01	10,35 %
Fe = 52,28	52,54 „ .

Ferrichloridacetat,

$$3\,Fe_2Cl_2(CH_3CO_2)_4 + C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

Wird Eisenchlorid in Eisessig aufgelöst, sei es in der Kälte vermittelst Schüttelns, sei es in der Wärme, so scheiden sich kleine, granatrote, rhombische Kristalle ab. Dieselben werden abgesaugt, mit Eisessig und mit Benzol ausgewaschen und im Exsikkator über Kali und Paraffin getrocknet. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schmelzen beim Erhitzen unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen, lassen sich aus Eisessig umkristallisieren, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Eine große Anzahl von Analysen führten immer auf dieselbe Formel:

$$3\,Fe_2Cl_2(CO_2CH_3)_4 + C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

I. 0,3938 g Substanz lieferten 0,1395 g Fe_2O_3.
II. 0,2030 g „ „ 0,0730 g Fe_2O_3.
III. 0,1572 g „ „ 0,100 g AgCl.
IV. 0,2535 g „ „ 0,1600 g AgCl.
V. 0,2344 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,1970 g CO_2 und 0,073 g H_2O.
VI. 0,2057 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,173 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.

Berechnet für $3\,Fe_2Cl_2(C_2H_3O_2)_4 + C_2H_4O_2 + 2\,H_2O$:

Fe = 24,83 Cl = 15,77 C = 23,06 H = 3,28 %.

Gefunden:

Fe I = 24,79	II = 25,17	Cl III = 15,73	IV = 15,63 %
C V = 22,91	VI = 22,93	H V = 3,41	VI = 3,63 %.

Ferrichloridchloracetat, $Fe_2Cl_2(C_2H_2O_2Cl)_4 + H_2O$.

Chloressigsäure und kristallisiertes Eisenchlorid wurden zu gleichen Teilen zusammengeschmolzen. Die aus der erkalteten Flüssigkeit ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, tropfenweise mit Äther nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Eigenschaften dieses Salzes sind denen des essigsauren sehr ähnlich; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Bei der Chlorbestimmung wurde zunächst das an das Eisen gebundene Chlor durch Titration der wäßrigen Lösung des Salzes mit Silberlösung und dann der Gesamtgehalt an Chlor durch einstündiges Kochen mit Natronlauge und darauffolgende Titration bestimmt.

I. 0,3852 g Substanz lieferten 0,1100 g Fe_2O_3.

II. 0,126 g Substanz verbrauchten 4,55 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

III. 0,098 g Substanz verbrauchten nach einstündigem Kochen mit Natronlauge 10,48 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

IV. 0,4242 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2628 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

Berechnet für $Fe_2Cl_2(C_2H_2O_2Cl)_4 + H_2O$:

Fe = 19,50 Cl (an Fe geb.) = 12,35 Cl (gesamt) = 37,04 %
C = 16,67 H = 1,74 %.

Berechnet für $Fe_2Cl_2(C_2H_2O_2Cl)_4$:

Fe = 20,17 Cl (an Fe geb.) = 12,77 Cl (gesamt) = 38,24 %
C = 17,25 H = 1,39 %.

Gefunden:

Fe I = 19,99 Cl (an Fe geb.) II = 12,83 Cl (gesamt) III = 38,00 %
C IV = 16,89 H IV = 1,89 %.

Die Analysenzahlen erlauben keine genaue Entscheidung darüber, welche Formel dem Salze zukommt. Durch Erhitzen kann man auch nicht feststellen, ob es wasserhaltig ist, da bei 100° das ganze Molekül zerstört wird. Da ferner das Molekül sehr groß ist, und ein Molekül Kristallwasser nur einen geringen Bruchteil des ganzen ausmacht, so ist auch mittels osmotischer Methoden keine Entscheidung herbeizuführen. Man ist also auf den Analogieschluß angewiesen, demzufolge man der Formel $Fe_2Cl_2(C_2H_2O_2Cl)_4 + H_2O$ wohl den Vorzug geben muß, obwohl die Analysenzahlen im ganzen besser auf die einfache Formel $Fe_2Cl_2(C_2H_2O_2Cl)_4$ stimmen.

Verhalten von Eisenchlorid gegen Propionsäure.

Sublimiertes Eisenchlorid und Propionsäure wurden zu gleichen Teilen in einander aufgelöst. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit schieden sich nach monatelangem Stehen rubinrote Kristalle aus, denen wahrscheinlich die Formel $Fe_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4$ zukommt.

I. 0,1395 g Substanz lieferten 0,0487 g Fe_2O_3.
II. 0,0285 g Substanz verbrauchten 1,26 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $Fe_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4$:	Gefunden: I.	II.
Fe = 23,58	24,43	—
Cl = 15,00	—	15,69 %.

Aus den Analysenzahlen berechnet sich das Verhältnis des Eisens zum Chlor wie 1 : 1,01. Es liegt also ein Salz von dem Typus $Fe_2Cl_2A_4$ vor, und da mit nahezu wasserfreien Substanzen gearbeitet wurde, ist wohl die wasserfreie Formel zu befürworten.

Löst man kristallisiertes Eisenchlorid in Propionsäure auf, so scheidet es sich nach langer Zeit unverändert in den charakteristischen warzenförmigen Kristallaggregaten wieder aus.

5 g wasserhaltiges und 5 g sublimiertes Eisenchlorid wurden in 10 g Propionsäure aufgelöst und mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierbei wurde ein Teil des Eisenchlorids zu Chlorür reduziert, das sich in hellbläulichen flachen Kristallen abschied.

I. 0,1552 g Substanz lieferten 0,0625 g Fe_2O_3.
II. 0,2050 g Substanz verbrauchten 20,41 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $FeCl_2 + 4H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Fe = 28,14	28,19	—
Cl = 35,68	—	35,39 %.

Aluminiumchloridformiat, $Al_2Cl_2(HCO_2)_4 + 2H_2CO_2 + 5H_2O$.

Sublimiertes Aluminiumchlorid wurde mit einer reichlichen Menge gewöhnlicher Ameisensäure erhitzt. Bei etwa 60° begann eine heftige Reaktion unter lebhafter Salzsäureentwickelung, bis zu deren Beendigung die Flüssigkeit weiter erhitzt wurde. Das so entstandene weiße Kristallpulver wurde abgesaugt, noch-

mals mit einer reichlichen Menge Ameisensäure gekocht, abermals abfiltriert und dann gut mit Ameisensäure und viel Äther nachgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Das so dargestellte Salz bildet ein weißes, lockeres, zerfließliches Pulver mit stark saurer Reaktion. Es ist leichtlöslich in Wasser unter schwacher Trübung, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

I. 0,3215 g Substanz lieferten 0,067 g Al_2O_3.
II. 0,2240 g Substanz verbrauchten 9,60 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.
III. 0,3875 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2055 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.

Gefunden:

Al I = 11,03 Cl II = 15,21 C III = 14,46 H III = 3,55 %.

Es bestehen also zwischen den einzelnen Elementen des Moleküls folgende Verhältniszahlen:

$$Al : Cl : C : H = 1 : 1{,}022 : 2{,}94 : 8{,}7.$$

Rundet man diese in folgender Weise ab, 1 : 1 : 3 : 9, so berechnet sich die Formel $Al_2Cl_2(HCO_2)_4 + 2H_2CO_2 + 5H_2O$.

Berechnet:

Al = 11,09 Cl = 14,58 C = 14,78 H = 3,69 %.

Zieht man in Betracht, daß das Salz in Ameisensäure völlig unlöslich ist, daß man es also nicht umkristallisieren kann, so muß man zugeben, daß die Differenzen so gering sind, daß man obige Formel wohl als der Wahrheit entsprechend aufstellen kann.

Aluminiumchloridacetat,
$2\,Al_2Cl_2(C_2H_3O_2)_4 + Al_2Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + 15\,H_2O$.

Ganz fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurde mit reichlichen Mengen Eisessig übergossen. Die Substanzen reagierten schon in der Kälte miteinander unter starker Wärmeentwicklung. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch unter beständigem Umrühren noch einige Zeit gekocht. Der sich absetzende Niederschlag wurde abfiltriert, nochmals mit Eisessig gekocht, abermals abfiltriert und mit heißem Eisessig und dann mit Äther nachgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Das entstandene Produkt bildet ähnlich wie das ameisensaure Salz ein weißes, lockeres, hygroskopisches Pulver, welches aber nicht so zerfließlich ist wie jenes. Es

löst sich in Alkohol und Wasser klar auf mit saurer Reaktion. In Eisessig ist es nahezu unlöslich.

I. 0,4650 g Substanz lieferten 0,1100 g Al_2O_3.
II. 0,6445 g „ „ 0,1585 g Al_2O_3.
III. 0,4640 g „ „ 0,4225 g AgCl.
IV. 0,5155 g „ „ 0,4642 g AgCl.
V. 0,3375 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2275 g CO_2 und 0,1414 g H_2O.

Berechnet für $2Al_2Cl_2(C_2H_3O_2)_4 + Al_2Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + 15H_2O$:
Al = 12,64 Cl = 22,15 C = 18,72 H = 4,68 %.

Gefunden:
Al I = 12,49, II = 13,02 Cl III = 22,52, IV = 22,27 %
C V = 18,56 H V = 4,65 %.

Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man kristallisiertes Aluminiumchlorid mit Eisessig kocht, die heiße Lösung abfiltriert und daraus das Salz mit Äther ausfällt.

0,1720 g Substanz verbrauchten 10,70 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 22,15	22,08 %.

Es ist aber sehr mühsam, das Salz auf diese Weise darzustellen, weil kristallisiertes Chlorid nur in Spuren in Eisessig löslich ist, und die Ausbeute daher sehr gering ausfällt.

Aluminiumchloridpropionat, $Al_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4$.

Sublimiertes Aluminiumchlorid wurde mit viel Propionsäure gekocht. Es ist sehr wichtig, das Aluminiumchlorid äußerst fein zu pulvern, weil sonst die größeren Stücke nicht vollkommen angegriffen werden und ein ungleichmäßiges Produkt entsteht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Salz abfiltriert, mit Propionsäure und Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es besitzt ähnliche Eigenschaften wie das essigsaure Salz, ist zerfließlich, reagiert sauer, löst sich in Alkohol und in Wasser klar auf, ist in Propionsäure und in Äther nahezu unlöslich. An feuchter Luft riecht es stark nach Propionsäure. Die Analysen ergaben die Formel $Al_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4$.

I. 0,4600 g Substanz lieferten 0,1102 g Al_2O_3.
II. 0,1220 g Substanz verbrauchten 5,87 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.
III. 0,2412 g „ „ 11,80 „ „ „ „

Berechnet für $Al_2Cl_2(C_2H_3O_2)_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
Al = 12,95	12,67	—	—
Cl = 17,07	—	17,08	17,12 %.

Weil mit wasserfreien Substanzen gearbeitet wurde, so fiel das Salz wasserfrei aus. Es ist aber anzunehmen, daß, wenn das nötige Wasser vorhanden ist, auch das mit 5 Molekülen Kristallwasser behaftete Salz ausfällt.

Chlorcalcium und Ameisensäure.

Chlorcalcium wurde in Ameisensäure aufgelöst. Beim Erhitzen gingen große Mengen davon in Lösung, wobei viel Salzsäure unter stürmischer Reaktion entwich. Trotz langen Stehens schieden sich aus der syrupartigen Masse keine Kristalle aus.

Die Auflösung wurde mit Ätheralkohol versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel, der nach mehrtägigem Stehen sich zu großen farblosen Kristallen umgelöst hatte, denen die Zusammensetzung $CaCl_2 + 4H_2O$ zukam. Die Untersuchung des ausgefällten Salzes gibt also über die zweifellos stattfindende Reaktion zwischen Chlorcalcium und Ameisensäure keinen Aufschluß.

Calciumchloridacetat[1]), $CaCl(C_2H_3O_2) + 2H_2O$.

5 g geschmolzenes Chlorcalcium wurden fein gepulvert und in 20 g Eisessig in der Hitze aufgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich winzige Kristalle ab, die in der dickflüssigen Mutterlauge schwebten. Sie wurden an der Saugpumpe abfiltriert, mit reichlichen Mengen kalten Eisessigs und nachher mit Äther nachgewaschen und im Exsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Reichliches Auswaschen mit Eisessig ist sehr wichtig, da die dickflüssige Mutterlauge sehr fest an den Kristallen haftet, und aus ihr mit Äther eine andere als die oben beschriebene Substanz ausfällt. Das Salz stellt ein weißes, stark hygroskopisches Krystallpulver dar, das sich in Alkohol und in Wasser leicht auflöst, in Eisessig in der Kälte wenig löslich, in Äther unlöslich ist.

---

[1]) Vergl. Fritzsche, Pogg. Ann. 28, 123; Lieben, Wien. Mon. 1, 919; Thümmel, Archiv Pharm. 1890, S. 285.

[2]) Buchn. Repert. 14, 489.

I. 0,1606 g Substanz lieferten 0,0522 g CaO.
II. 0,0820 g Substanz verbrauchten 4,91 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.
III. 0,2220 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,1026 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

Berechnet für $CaCl(C_3H_5O_2) + 2$ aq.:	Gefunden: I.	II.	III.
Ca = 23,40	23,21	—	—
Cl = 20,73	—	21,25	—
C = 14,08	—	—	12,85 %
H = 4,10	—	—	3,85 „.

Untersuchung der Mutterlauge.

Eine Auflösung von Chlorcalcium in Essigsäure wurde mit Äther gefällt, der Niederschlag schnell abgesaugt und getrocknet.

0,100 g Substanz verbrauchten 13,10 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $CaCl_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Cl = 48,3	46,50 %.

Der Wassergehalt des frisch ausgefällten Salzes entspricht also sehr nahe dem Gehalt von $2H_2O$.

Eine andere Auflösung von Chlorcalcium in Eisessig wurde durch Äther gefällt. Die Flüssigkeit blieb mehrere Tage lang stehen. Die Kristalle wurden groß und klar und zeigten endlich die Zusammensetzung $CaCl_2 + 4H_2O$. Dies scheint bei Anwendung von gewöhnlichem Äther der Grenzzustand zu sein.

Calciumchloridpropionat,
$CaCl(C_3H_5O_2) + CaCl_2 + 2C_3H_6O_2 + 4H_2O$.

5 g gekörntes ziemlich wasserreiches Chlorcalcium wurden in 20 g Propionsäure aufgelöst. Aus der erkalteten Lösung schieden sich lange, dünne Kristallnadeln aus, die abgesaugt, mit Propionsäure und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Das Salz bildet farblose glänzende Nadeln die sehr hygroskopisch sind und sich leicht in Alkohol und in Wasser auflösen.

I. 0,3005 g Substanz lieferten 0,0711 g CaO.
II. 0,1240 g Substanz verbrauchten 7,67 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.
III. 0,0893 g Substanz verbrauchten 6,60 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.
IV. 0,2503 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2135 g CO_2 und 0,1228 g H_2O.

Gefunden:

Ca I = 16,90 Cl II = 21,96 III = 22,26 C IV = 23,26 H IV = 5,45 %.

Die Verhältniszahlen der Elemente Ca : Cl : C : H betragen demnach 1 : 1,5 : 4,6 : 13. Der Formel $CaCl(O_3H_5O_2) + CaCl_2 + 2C_3H_6O_2 + 4H_2O$ entsprechen die Verhältniszahlen 1 : 1,5 : 4,5 : 12,5.

Berechnet für obige Formel:

Ca = 16,70 Cl = 22,10 C = 22,60 H = 5,24 %.

Wurde dagegen eine Auflösung von Chlorcalcium in Propionsäure mit Äther ausgefällt, so fiel ebenso wie bei Ameisensäure und bei Essigsäure zunächst $CaCl_2 + 2H_2O$, das sich unter Umlösen allmählich in $CaCl_2 + 4H_2O$ verwandelte.

Über

Calciumchloridbutyrat, $CaCl(C_4H_7O_2) + 2C_4H_8O_2$,

siehe Lieben, Monatshefte für Chemie 1, 919.

Essigsäure und andere Chloride.

Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ wurde mit Eisessig erhitzt, wobei eine beträchtliche Menge des Salzes in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich das wasserärmere Salz $SrCl_2 + 2H_2O$ aus.

0,187 g Substanz verbrauchten 19,0 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $SrCl_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Cl = 36,29	36,07 %

Zinnchlorür $SnCl_2 + 2H_2O$ wurde mit kaltem Eisessig übergossen. Die Kristalle trübten sich und verwitterten. Beim Kochen gingen reichliche Mengen des Salzes in Lösung und kristallisirten in farblosen Nadeln als wasserfreies Zinnchlorür $SnCl_2$ wieder aus.

0,1234 g Substanz verbrauchten 13,01 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $SnCl_2$:	Gefunden:
Cl = 37,37	37,42 %

Eine Menge von Chloriden lassen sich aus Eisessig unverändert wieder umkristallisieren, z. B. Quecksilberchlorid, Chlornatrium. Zinnchlorid löst sich in großen Mengen in Eisessig auf zu einer farblosen, nicht kristallisierenden, syrupartigen Flüssigkeit.

Chlorbaryum und Chlorblei sind in Eisessig nur in Spuren löslich.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Über die Einwirkung schwacher Säuren auf Metallchloride;

von

Alfred Benrath.

Ostwald[1]) weist in seiner Kritik der Arbeiten von Malaguti darauf hin, daß die Produkte, die durch Alkohol aus einer wäßrigen Lösung gefällt werden, nicht notwendig in der Form in der Lösung vorhanden gewesen sein müssen, in welcher sie ausfallen. Zur Prüfung, welchen Einfluß der Alkohol in dieser Beziehung ausübt, wurde eine Anzahl von Chloriden zuerst in einer heißen, wäßrigen Lösung einer schwachen Säure aufgelöst und das ausfallende Salz untersucht, und dann wurde der Versuch in alkoholischer Lösung wiederholt. Chloride wurden angewandt, weil eine Anzahl derselben in Alkohol löslich ist, und weil ihr Chlorgehalt leicht zu bestimmen ist. Als schwache Säuren kamen zur Verwendung: Oxalsäure, Weinsäure und Phosphorsäure.

I. Versuche mit Schwefelsäure und Oxalsäure.

Wenn man Alkalichloride in heißer verdünnter Schwefelsäure auflöst, so fallen sie nach dem Erkalten unverändert aus. Gibt man dagegen zu einer Lösung dieser Salze in 60-prozent. Alkohol Schwefelsäure, so kristallisiert primäres Alkalisulfat aus. Die Erdalkalien dagegen fallen sowohl aus wäßriger als auch aus alkoholischer Lösung als sekundäre Sulfate. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Oxalsäure. Löst man Alkalichloride und die zur Bildung primärer Salze ausreichende Menge Oxalsäure in heißem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten zuerst die Oxalsäure und dann das Chlorid unverändert aus. Man kann den Verlauf der Kristallisation mit Hilfe des Mikroskops gut verfolgen. Gießt man dagegen

[1]) Lehrbuch II, 2 [1896—1902], S. 59.

die entsprechenden heißen Auflösungen in 60prozent. Alkohol zusammen, so fällt primäres Alkalioxalat aus, wie schon Döbereiner[1]) gefunden hat. Aus einer wäßrigen oder einer alkoholischen Lösung von Erdalkalichloriden fällt Oxalsäure sekundäre Oxalate.

II. Versuche mit Weinsäure.

Weinsäure fällt aus einer wäßrigen oder einer alkoholischen Chlorkaliumlösung primäres Kaliumtartrat.

3 g Chlorcalcium und 8 g Weinsäure wurden in Alkohol aufgelöst und die Lösungen zusammengegossen. Nach längerem Stehen schieden sich kleine weiße Kristalle ab, die abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Sie reagierten und schmeckten stark sauer.

0,3010 g Substanz verbrauchten 16,10 ccm $^1/_{10}$ N-Kalilösung, entsprechend 0,2721 g Ca $(C_4H_5O_6)_2$.

Ber. für $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$Ca(P_4H_5O_6)_2 = 90{,}37$	90,39 %.

0,6910 g Substanz gaben geglüht 0,1050 g CaO.

Ber. für $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$Ca = 10{,}69$	10,85 %.

0,5047 g Substanz wogen nach dem Trocknen bei 110° 0,4562 g.

Ber. für $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O = 9{,}63$	9,61 %.

Der Rest wurde mit Wasser übergossen, wobei sofort Umwandlung in das neutrale Salz eintrat.

0,2415 g Substanz gaben geglüht 0,0530 g CaO.

Ber. für $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$:	Gefunden:
$Ca = 15{,}39$	15,68 %.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man die alkoholischen Lösungen in der Hitze zusammengießt, oder wenn man das saure Salz mit Alkohol eine Stunde lang kocht.

5 g Strontiumchlorid und 10 g Weinsäure wurden ersteres in verdünntem, letztere in gewöhnlichem Alkohol aufgelöst und die kalten Lösungen zusammengegossen. Es fiel ein sauer reagierendes Produkt aus, dessen Zusammensetzung mit der Temperatur, bei der die Fällung vorgenommen wurde, wechselte. Je niedriger die Temperatur lag, desto mehr saures Tartrat

[1]) Dies. Journ. 15, 317 (1838).

bildete sich, während bei steigender Temperatur immer mehr mit Chlorid gemischtes sekundäres Salz ausfiel. Es gelang weder in der Kälte, reines primäres, noch in der Hitze, reines sekundäres Salz zu gewinnen. Beim Behandeln des unreinen Produktes mit Wasser schied sich sekundäres Tartrat aus.

0,1010 g Substanz lieferten 0,0600 g $SrSO_4$.

Ber. für $SrC_4H_4O_6 + 4H_2O$:	Gefunden:
Sr = 28,45	28,31 %.

5 g Baryumchlorid wurden in wenig Wasser, 10 g Weinsäure in Alkohol aufgelöst, und die Lösungen zusammengegossen. Es fiel ein weißes, chlorfreies, sauer reagierendes Kristallpulver aus.

0,2212 g Substanz verbrauchten 9,4 ccm $^1/_{10}$ N-Kalilösung.

Ber. für $Ba(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$Ba(C_4H_5O_6)_2$ = 92,34	92,51 %.

0,4555 g Substanz gaben geglüht 0,1940 g $BaCO_3$.

Ber. für $Ba(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba = 29,60	29,61 %.

Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so scheidet sich sekundäres Baryumtartrat mit wechselnden Mengen Baryumchlorid aus.

Beim Übergießen des primären Salzes mit Wasser bildet sich sekundäres Baryumtartrat.

0,2675 g Substanz lieferten 0,2080 g $BaSO_4$.

Ber. für $BaC_4H_4O_6 + H_2O$:	Gefunden:
Ba = 45,38	45,72 %.

Führt man die Versuche mit Baryum- und mit Strontiumchlorid in wäßriger Lösung aus, so kristallisieren beim Erkalten die Chloride unverändert wieder aus.

Versuche mit Phosphorsäure.

Zu folgenden Versuchen wurde 57,5prozent. Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,415 g angewandt, die man erhält, wenn man gleiche Volumteile Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,7 g und Wasser mit einander vermischt.

1 g Baryumchlorid wurde in 20 g Säure aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich 0,7 g Chlorid, $BaCl_2 + 2$ aq, unverändert aus in farblosen feinen Nadeln.

0,1600 g Substanz verbrauchten 12,93 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $BaCl_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Cl = 29,09	28,68 %.

1 g Baryumchlorid wurde in 20 g Säure aufgelöst und die erkaltete Lösung in 100 ccm Alkohol gegossen. Es fielen 1,3 g eines chlorfreien Phosphates aus, welches ein in Wasser unlösliches, in starken Mineralsäuren leicht lösliches, sauer reagierendes, weißes Pulver darstellt und als saures Baryumphosphat, $BaH_4P_2O_8$, aufzufassen ist.

0,8765 g Substanz hinterließen, bis zum Schmelzen geglüht, 0,7781 g Rückstand, was einem Glühverlust von 0,0984 g entspricht.

Berechnet für $BaH_4P_2O_8$:	Gefunden:
$2H_2O$ = 10,88	11,23 %.

Das angewandte Baryumchlorid ist also praktisch vollständig in saures Phosphat verwandelt worden. 1 g $BaCl_2 + 2H_2O$ entspricht 1,31 g $BaH_4P_2O_8$, während 1,3 g gefunden wurden.

10 g Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ wurden in 30 g Säure bei einer Temperatur von 50° aufgelöst. Nach dem Erkalten fielen 2 g Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ in feinen Nadeln aus.

0,233 g Substanz verbrauchten 15,67 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $SrCl_2 + 6H_2O$:	Gefunden:
Cl = 24,21	23,87 %.

Eine der obigen analoge Lösung wurde mehrere Minuten lang gekocht; es entwich eine große Menge Salzsäure und zum Schluß kristallisierte kein Chlorid, sondern 2 g Phosphat aus.

10 g Strontiumchlorid wurden in 30 g Säure aufgelöst und die warme Lösung in Alkohol gegossen. Es fielen 10,4 g chlorfreien Phosphats aus. Dasselbe war nur teilweise in Wasser löslich, besaß je nach der Temperatur der Lösung verschiedene Zusammensetzung und enthielt neben Monostrontiumphosphat beträchtliche Mengen Distrontiumphosphat. Will man reines Monostrontiumphosphat erhalten, so muß man mehr Säure anwenden, damit man die Lösung kalt werden lassen kann, ohne daß Chlorid ausfällt.

10 g Strontiumchlorid wurden in 40 g Säure aufgelöst und die erkaltete Lösung in Alkohol gegossen. Es fielen 11,2 g chlorfreien Phosphats aus. Dieses Salz ist in kaltem Wasser

klar löslich, während beim Erhitzen Distrontiumphosphat ausfällt im Sinne der Gleichung

$$SrH_4P_2O_8 \longrightarrow SrHPO_4 + H_3PO_4.$$

Das Monostrontiumphosphat besitzt die Zusammensetzung $SrH_4P_2O_8 + H_2O$, analog dem Monocalciumphospat.

0,835 g Substanz gaben bis zum Schmelzen geglüht 0,6797 g Rückstand, was einem Glühverlust von 0,1553 g entspricht.

Ber. für $SrH_4P_2O_8 + H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 18{,}01$	18,59 %.

Man muß das Salz wenigstens einen Tag lang über Schwefelsäure trocknen, weil man sonst leicht zu hohe Werte für den Wassergehalt findet. Auch ist es notwendig, bis zum Schmelzen zu erhitzen, weil sonst die Reaktion bei der Phase

$$2\,SrH_4P_2O_8 = Sr_2P_2O_7 + 2\,HPO_3 + 3\,H_2O$$

stehen bleibt, und man nicht den vollen Wert für das tatsächlich austreibbare Wasser findet.

10 g Strontiumchlorid entsprechen 11,21 g Monostrontiumphosphat. Aus alkoholischer Lösung ist also das gesamte Strontium als Phosphat ausgefallen.

4 g gekörntes Chlorcalcium wurden in 30 g Säure aufgelöst. Beim Erkalten fiel in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln kristallisiertes Monocalciumphosphat $CaH_4P_2O_8 + H_2O$ aus.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man eine kalte Lösung von 2 g Chlorcalcium in 30 g Säure mit Ätheralkohol versetzt. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so entsteht hauptsächlich Dicalciumphosphat.

Schlußfolgerungen.

Obige Versuche zeigen, daß unter Umständen aus Wasser andere Produkte ausfallen können als aus Alkohol. In der Regel fällt das am schwersten lösliche Salz aus. Ist das schwerer lösliche Salz dasjenige der schwachen Säure, so wird es in wäßriger Lösung leicht durch die „auflösende Kraft" der starken Säure am Ausfallen gehindert, wenn sein Löslichkeitsprodukt nicht äußerst klein ist.

In alkoholischer Lösung, in der die Unterschiede in der Dissoziation der Säuren viel geringer sind als in wäßriger, fällt

die auflösende Kraft der stärkeren Säure weg und die Salze scheiden sich ihrer Löslichkeit gemäß aus.

Anhang.

Austreiben der Salzsäure durch schwache Säuren.

Seit den Untersuchungen von Thomsen und Ostwald über den Teilungskoëffizienten ist den Chemikern die Vorstellung geläufig, daß schwache Säuren starke aus ihren Salzen freimachen nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades. Ist nun die starke Säure gasförmig, so kann man sie durch Erhitzen austreiben und auf diese Weise allmählich die starke Säure durch eine schwache in Lösung völlig verdrängen. Es liegen hierüber mehrere Beobachtungen vor; v. Kobell[1]) entdeckte diese Tatsache für Chlornatrium und Oxalsäure, Maly[2]) für Chloride und Milchsäure und Blum[3]) für Chlornatrium und Phosphorsäure. Es ist aber ganz gleichgültig, welche Säure man anwendet. Man führt den Versuch am besten so aus, daß man bei Anwendung einer nichtflüchtigen Säure diese mit Chlornatrium in einen Kolben gibt und durch das Gemisch Wasserdampf leitet. Ist die Säure dagegen flüchtig, so leitet man ihren Dampf über Chlornatrium. Auf diese Weise wurde durch Oxalsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure usw. alle Salzsäure aus Chlornatrium in Lösung ausgetrieben.

Zur Kenntnis der Cotorinden;

von

O. Hesse.

Unter dem Namen Cotorinde werden seit etwa drei Dezennien aus Südamerika verschiedene Arten von Rinde in den Handel gebracht, von denen zwei Arten wirkliche Cotorinden sind und je von einer Pflanzenspezies abstammen, die beide anscheinend zur Familie der Lauraceen gehören und in Bolivien

[1]) Dies. Journ. 14, 379 (1837).
[2]) Ann. Chem. 173, 246 (1874).
[3]) Centralbl. 1887, 402.

einheimisch sind. Beide Arten Rinde wurden früher von Jul. Jobst als echte Cotorinde und Paracotorinde unterschieden, welche Bezeichnung auch heute noch im Handelsverkehr üblich ist. Die erstere oder echte Cotorinde enthält nach den bisherigen Untersuchungen das Cotoïn, die Paracotorinde dagegen Paracotoïn, beides Heilmittel, von welchen namentlich das Cotoïn und ein Derivat desselben, das Fortoïn oder Methylenbiscotoïn als Medikamente sehr geschätzt werden. Das Cotoïn wird in fraglicher Rinde von Phenylcumalin begleitet, mit dem es eine additionelle Verbindung eingeht, das Dicotoïn, welches von Jul. Jobst und mir[1]) zuerst beobachtet, von mir[2]) als solche Verbindung erkannt und dann von Ciamician und Silber[3]) aus beiden Komponenten dargestellt wurde. Ferner findet sich in dieser Rinde häufig noch das Pseudodicotoïn[4]) vor, welches eine molekulare Addition von Cotoïn und Oxyphenylcumalin ist, sowie nicht selten das Lantoïn, $C_{26}H_{20}O_7$ oder $C_{26}H_{22}O_7$, und das Acotoïn, $C_{30}H_{26}O_7$. Letztere beiden Körper wurden von mir vor etwa drei Jahren aus Cotoïnrückständen abgeschieden. Beide Körper kristallisieren recht hübsch, namentlich das Lantoïn; dieselben werden gegenwärtig therapeutisch geprüft und werde ich darauf zurückkommen, nachdem ihre Wirkungsweise auf den menschlichen Körper sicher ermittelt ist.

Beide Cotorinden, die echte und die Paracotorinde, stammen aus zwei verschiedenen Distrikten und dies ist die Ursache, daß beide Arten Rinde nicht mit einander vermischt in den Handel gelangen. Nach der Größe und Dicke dieser Rinden zu urteilen, scheinen die Pflanzen, die sie liefern, mächtige, große Bäume zu sein. Im anatomischen Bau sind sich beide Arten Rinde sehr ähnlich. Die erstere oder echte Cotorinde wird nur in dem Distrikt Reyes-Riveralta in Bolivien gesammelt. Seit einigen Jahren kommt jedoch aus jenem Distrikt auch eine Rinde in den Handel, die ebenfalls echte Cotorinde genannt wird, welche aber keine Spur Cotoïn enthält. Wie mir Herr Prof. Vogl, dem ich diese Rinde vorlegte, mitteilt, stimmt diese neue Cotorinde mit der bisherigen echten Cotorinde im anatomischen Bau vollkommen überein. Diese Rinde wird in Ballen von 40—60 kg Gewicht in den Handel gebracht. Der Umstand, daß diese Rinde frei von cotoïnhaltiger Rinde ist, und umgekehrt, daß letztere Rinde frei von der andern ist, läßt deutlich erkennen, daß es sich auch hier um zwei verschiedene Pflanzenspezies handelt, die offenbar im äußeren zwar sehr ähnlich, indeß doch deutliche Unterschiede er-

---

[1]) Ann. Chem. 199, 29. [2]) Daselbst 282, 195.
[3]) Ber. 28, 1549.
[4]) Ann. Chem. 282, 199; 309, 95.

kennen lassen, so daß die Sammler diese Rinden sorgfältig von einander getrennt halten können.

Ich übergehe hier die Histologie dieser neuen Cotorinde, da Herr Prof. Vogl darüber ausführlich, allerdings an anderem Orte, berichten wird, und erlaube mir nur über das Resultat zu berichten, das ich bei der Untersuchung des ätherischen Auszugs dieser Rinde erhalten habe. Fragliche Rinde, welche einen äußerst angenehmen aromatischen Geruch besitzt, wurde fein gepulvert 10 Stunden lang am Rückfluß mit Äther behandelt, welcher sich dabei braun färbte und nun die Rinde geruchlos zurückließ. Bei der Destillation des Äthers hinterblieb dann ein brauner leicht beweglicher Rückstand, welcher den eigentümlichen Geruch der Rinde besaß und nach einiger Zeit weiße Kristalle abschied. Nachdem eine Zunahme dieser Kristalle nicht mehr bemerkt werden konnte, wurde so viel Alkohol hinzugegeben, daß die Mutterlauge, welche inzwischen zäh geworden war, fließender wurde und dann letztere durch Absaugen von den Kristallen getrennt. Diese Mutterlauge besaß deutlich den angenehmen Geruch der angewandten Rinde, reagierte gegen Lackmuspapier neutral und schied selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nichts Kristallinisches ab. Hierauf wurde diese Mutterlauge mit Alkohol verdünnt und dazu gepulvertes Ätzkali gegeben, wobei zunächt keine Veränderung in der Lösung beobachtet werden konnte. Allein beim Erwärmen der Masse auf ca. 60° verwandelte sich dieselbe in ein dichtes Magma von Kristallen, während gleichzeitig der aromatische Geruch derselben verschwand.

Nach 10stündigem Erwärmen wurde dieses Magma erkalten gelassen, die Kristallmasse sodann von der Mutterlauge getrennt und noch mit wenig Alkohol nachgewaschen. Die so erhaltenen Kristalle waren schöne weiße fettglänzende Blättchen und bestanden aus dem Kaliumsalz von nur einer Säure, aus welchem letztere mittels Salzsäure und Äther leicht abgeschieden werden konnte. Diese Säure sublimierte schon bei mäßiger Temperatur in prächtigen Blättern, reduzierte Permanganatlösung nicht im geringsten und erwies sich in jeder Weise übereinstimmend mit Benzoësäure. Diese Säure ist aber in der neuen Cotorinde nicht frei enthalten, sondern, wie der Geruch der Rinde nur zu deutlich erkennen läßt, in Form ihres Methylesters. Leider war es mir nicht möglich, diesen Ester direkt aus der fraglichen Rinde darzustellen, da ich dieselbe, mit Ausnahme eines sehr kleinen Teils, der Extraktion unterworfen und schließlich die betreffende Mutterlauge insgesamt verseift hatte. Indes ist das Vorkommen des Benzoësäuremethylesters in fraglicher Rinde als zweifellos erwiesen anzusehen.

Was dann die Kristallisation betrifft, welche anfänglich aus dem ätherischen Extrakt dieser Rinde erhalten wurde, so

besteht dieselbe aus einem neuen Körper, den ich Cotellin nennen möchte. Dieser Körper läßt sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol leicht rein gewinnen; er besteht aus vierseitigen glasglänzenden Doppelpyramiden, welche dem tetragonalen Kristallsystem anzugehören scheinen, oder, aus verdünntem heißen Alkohol abgeschieden, in derben farblosen Blättern.

Das Cotellin enthält kein Kristallwasser, und zeigt lufttrocken weder im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 120° irgend welchen Verlust.

I. 0,224 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,552 g CO_2 und 0,118 g H_2O.

II. 0,2465 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,6085 g CO_2 und 0,126 g H_2O.

0,234 g Subst., bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,2905 g AgJ.

Hieraus läßt sich nun die Formel $C_{19}H_{10}O_3 = C_9H_7O_2.OCH_3$ ableiten, welche aber, wie aus den folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ersichtlich ist, verdoppelt werden muß.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	67,38	67,21	67,32 %
H	5,64	5,89	5,72 „
OCH_3	17,42	—	16,49 „.

Die Bestimmungen des Molekulargewichts wurde nach der Siedepunktsmethode vorgenommen, und ergab sich bei 12,49 g Aceton und 0,155 g Substanz die Erhöhung des Siedepunkts zu 0,058°, bei 0,333 g Substanz zu 0,123°, woraus sich im ersteren Falle $M = 359$, im zweiten $= 361$ ergibt. Die Formel $C_{20}H_{20}O_6$ ergibt für $M = 356$.

Das Cotellin ist geschmacklos und vollkommen neutral; es löst sich weder in verdünnten Alkalien, noch in verdünnten Mineralsäuren. Ziemlich gut löst es sich in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig, wenig in diesen Solventien bei gewöhnlicher Temperatur. Die alkoholische Lösung gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung Färbung. In Chloroform und Benzol löst es sich sehr leicht, ziemlich leicht in kochendem, kaum in kalten Ligroïn, und kristallisiert beim Erkalten der Lösung in Blättern aus. In kochendem Äther löst es sich erheblich und kristallisiert zum größeren Teile beim Erkalten desselben heraus. Es schmilzt bei 169°, ist nicht flüchtig und zersetzt sich einige Grade über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich gelb und wird allmählich mit gelber Farbe gelöst; jedoch wird die Farbe der Lösung bald dunkler und schließlich schwarzbraun. Konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) löst und färbt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen schmilzt es aber, wobei sich rote Dämpfe und eine gelbe harzige Masse bilden, welche letztere sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser löst. Außerdem entstehen hierbei erhebliche Mengen Oxalsäure. Wird seine erwärmte Auflösung in Eisessig mit Chromsäure

vermischt, so bildet sich viel Kohlensäure, und entsteht bei ungenügendem Zusatz von Chromsäure auch eine weiße amorphe Substanz, welche sich beim Verdunsten der Lösung in geringer Wärme abscheidet und durch Äther extrahierbar ist. Bei der Behandlung des Cotellins mit einer Auflösung von Vanillin in rauchender Salzsäure tritt weder sofort, noch später eine Färbung der Lösung oder der Substanz ein.

Wird das Cotellin mit einer 2 prozent. alkoholischen Kalilösung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so wird es dabei nicht im geringsten verändert, ebenso wenn es mit der vierfachen Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, 4 bis 6 Stunden lang gekocht wird. Auch wenn es mit einer wäßrigen gesättigten Kalilösung anhaltend gekocht wird, bleibt es unverändert; erst wenn die Lösung durch Erhitzen konzentrierter wird, schmilzt es schließlich zu einer blaugrünen Masse, welche auf dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd schwimmt und sich in keiner Weise damit vereinigt. Irgend ein Gas, noch eine Säure wird dabei nicht gebildet, sodaß diese Masse wahrscheinlich ein Anhydrid des Cotellins ist. Leider konnte diese gefärbte Substanz nicht frei von Cotellin erhalten werden. Wird die Masse aber weiter erhitzt, so bilden sich reichliche Mengen von Wasserstoff, während die Farbsubstanz fast ganz verkohlt wird. Beim Übersättigen der Schmelze mit Salzsäure scheidet sich unter starker Entwicklung von Kohlensaure eine kohlige Masse aus, unlöslich in Benzol und in allen anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther, der sehr geringe Mengen einer Substanz aufnimmt, die beim Verdunsten des Äthers als ein bräunlicher Firnis zurückbleibt, welcher in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine violette Färbung gibt. Außer Kohlensäure, Wasserstoff, der ätherlöslichen Substanz und der kohligen Masse bildet sich bei dieser Zersetzung nichts anderes.

Wird zur chloroformischen Lösung des Cotellins Brom gebracht, bis daß die Absorption desselben nicht mehr statthat, so bildet sich hierbei Bromwasserstoff und ein Bromsubstitutionsprodukt des Cotellins. Beim Verdunsten der Lösung an der Luft hinterbleibt ein gelbes Harz, das in wenig heißem Alkohol gelöst, rasch die fragliche Verbindung in hübschen Kristallen abscheidet, die nach einmaligem Umlösen aus heißem Alkohol vollkommen rein sind. Das Bromcotellin bildet kleine weiße Nadeln, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in heißem Alkohol, in Chloroform und Aceton lösen, weniger dagegen in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, reichlich aber darin beim Erwärmen, sehr wenig in Ligroïn oder Äther. Es ist Tetrabromcotellin.

0,160 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2085 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.
0,2195 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,242 g AgBr.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}Br_4O_6$:	Gefunden:
C	35,71	35,54 %
H	2,40	2,70 „
Br	47,59	46,92 „.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich das Tetrabromcotellin nicht, allein die Mischung färbt sich gelb, und wenn nun erwärmt, tief schwarz. In konzentriertester Kalilauge löst es sich ebenfalls nicht, bei gewöhnlicher Temperatur sowohl wie beim Erwärmen auf 120°; wird aber die Lauge in der Wärme wieder eingedickt, so schmilzt endlich die Substanz zu einer braunschwarzen Masse, welche auf dem heißen Kaliumhydroxyd lagert.

In Essigsäureanhydrid löst sich das Cotellin sehr leicht; wird diese Lösung 4 Stunden lang auf 85° erhitzt, so ist es dann in einen anderen Körper übergegangen, der, wenn die Verdunstung der Lösung an der Luft bei ca. 50° auf einem Uhrglase vorgenommen wird, als farbloser Firnis zurückbleibt. Der gleiche Körper bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von Cotellin mit frisch geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100°. Zur Reinigung wird dieser Körper in Äther übergeführt und diese Lösung mit Natriumbikarbonat gewaschen, sodann die Ätherlösung verdunstet.

Diese neue Substanz bildet einen farblosen Firnis, welcher gegen 80° flüssig wird, sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol löst und sich zu Kaliumhydroxyd verhält wie das Cotellin.

Bei der Molekularbestimmung in Acetonlösung wurde unter Anwendung von 12,49 g Aceton und 0,336 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,125° beobachtet, woraus $M = 359$ folgt. Zur Analyse diente die bei 90° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz von je einer Darstellung.

I. 0,2902 g gaben 0,717 g CO_2 und 0,1455 g H_2O.
II. 0,2173 g gaben 0,535 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.

Daraus folgt für diese Substanz die gleiche Formel wie für Cotellin, nämlich $C_{20}H_{20}O_6$.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	67,38	67,18	67,14 %
H	5,64	5,61	5,74 „
M	356	359	—.

Da ferner die Alkylgruppe des Cotellins unverändert noch vorhanden ist, so erweist sich diese Substanz einfach als amorphes Cotellin.

Aus dem Mitgeteilten geht nun hervor, daß das Cotellin weder Säure noch Base ist, und was seine Konstitution betrifft, daß es keine freien Hydroxyle enthält, wohl aber zwei Alkyloxylgruppen, die als Methoxylgruppen anzusprechen sein dürften. In diesem Falle wäre die Grundsubstanz $C_{18}H_{16}O_6$. Die weitere Aufklärung darüber bleibt aber zukünftigen Untersuchungen vorbehalten.

Feuerbach, Ende Mai 1905.

Zur Kenntnis der Oxazone;

von

R. Gnehm und L. Bauer.[1])

Die Absicht, einige neue, durch Patente der Firma „Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel" bekannt gewordene Glieder der Oxazonreihe auf ihre Bildungsweise und Zusammensetzung näher kennen zu lernen und wenn möglich deren Konstitution aufzuklären, hat den ersten Anlaß zu unserer Untersuchung gegeben.

Schon bei Beginn der Arbeit stellte sich die Notwendigkeit heraus, mehrere für unsere Zwecke erforderliche Ausgangsmaterialien, die merkwürdigerweise in der uns zugänglichen Literatur noch nicht beschrieben sind, (Amidoazoverbindungen) herzustellen und zu charakterisieren.

Andererseits erwies sich das Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat in seinem Verhalten teilweise verschieden von seinem niedrigeren Homologen, so daß es besonderer Versuche bedurfte zur Feststellung der Bedingungen, unter denen jenes in Reaktion tritt.

Umfangreichere Arbeiten veranlaßte das Studium der Einwirkung aromatischer Sulfochloride und von Essigsäureanhydrid auf die Farbstoffe und deren Leukoverbindungen zum Zwecke der Ermittlung der Anzahl der Hydroxylgruppen.

An einigen Beispielen konnte auch das Verhalten von Anilin zu den Sulfosäureestern der Oxazone geprüft werden.

Wir lassen die Beschreibung der wichtigeren Versuche nebst den dabei gewonnenen Resultaten nachstehend folgen.

Diäthylamidoazokörper.

Benzolazodiäthylanilin, $C_6H_5N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2$.

28 g reines Anilin, in verdünnter Salpetersäure (aus 150 g reiner Säure vom spez. Gew. 1,225 und 100 g Wasser) gelöst,

[1]) Auszug aus der Dissertation des Hrn. Leo Bauer: „Zur Kenntnis der Oxazone", 1904.

wurden mit einer Lösung von 20 g technischem Natriumnitrit in 100 g Wasser diazotiert. Beim Eingießen der entstandenen Phenyldiazoniumnitratlösung in 45 g Diäthylanilin, das in 300 g Wasser mit 350 g kristallisiertem Natriumacetat gut verrührt war, schied sich nach ca. $^1/_4$ Stunde das Benzolazodiäthylanilin in orangeroten Flocken aus. Kochsalzzusatz vermehrte die Ausscheidung. Die Vereinigung der beiden Flüssigkeiten geschah bei -5^0, doch kann die Kuppelung, wie spätere Versuche lehrten, mit gleichem Resultate auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen. Nach 12 Stunden wurde abgenutscht, zuerst mit Kochsalzlösung, dann mit Wasser gewaschen. Den Mutterlaugen entzieht Äther noch geringe Mengen des Körpers. Die Ausbeute an Rohprodukt entspricht fast den Forderungen der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus Äther wird Benzolazodiäthylanilin in Form von goldgelben Blättchen, aus Alkohol als braunorange Nadeln vom Schmelzp. 97,8° (Z.)[1]) erhalten. Es ist fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, etwas besser in kaltem Ligroïn, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Benzol, Essigäther, Aceton, Toluol, Xylol und Anisol. In der Wärme lösen diese Mittel größere Mengen mit dunkelbrauner Farbe auf; ganz ähnlich verhalten sich Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol. Mit Säuren entstehen rote Lösungen.

0,1994 g Substanz, bei 80° getrocknet, gaben 29,6 ccm N bei 14° und 723 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N	16,63	16,55 %.

Chlorhydrat, $C_6H_5N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.HCl$.

Zur Gewinnung dieses Salzes wurden 100 g der Base in 800 g Benzol gelöst; beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die gut gekühlte Lösung trat ein feinkristallinischer Niederschlag auf, der nach dem Waschen mit Benzol und Äther mehrfach aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Das Chlorhydrat bildet flache, goldorange Nadeln vom Schmelzp. 182° (Z.), die in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff

[1]) Zinckethermometer.

schwer, etwas besser in Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Methylalkohol, leicht in siedendem Essigäther, Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol löslich sind.

Die Lösungen besitzen karminrote Farbe.

Durch verdünnten Alkohol, schneller durch Wasser, wird das Chlorhydrat allmählich in die Base zurückgeführt.

1. 0,1740 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 23,1 ccm N bei 18° und 717 mm.
2. 0,1755 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 23,5 ccm N bei 18° und 717 mm.
3. 0,2800 g Substanz gaben 0,1383 g AgCl.
4. 0,2496 g Substanz gaben 0,1230 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	14,53	14,37	14,59	—	—
Cl	12,23	—	—	12,21	12,18 %.

Sulfat, $C_6H_5N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.H_2SO_4$.

Zur ätherischen, gut abgekühlten Lösung der Base wurde so lange konz. Schwefelsäure zugesetzt, als noch eine Vermehrung des Niederschlages auftrat und das in braunroten Blättchen ausgeschiedene Sulfat, nach dem Waschen mit Äther, mehrfach aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Es bildet Blättchen von granatroter Farbe oder feine Nadeln (aus Aceton oder Amylalkohol) vom Schmelzp. 137° (Z.), ist in Ligroïn, Äther, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Toluol sehr wenig löslich, etwas besser in Anisol, Essigäther, Nitrobenzol, Aceton und p-Chlortoluol, sehr gut in siedendem Chloroform, Amyl-, Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig. Die Lösungen sind blutrot gefärbt.

Durch längere Einwirkung von kaltem Wasser, schneller beim Aufkochen, scheidet sich die Base ab.

0,1247 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0840 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3SO_4$:	Gefunden:
S	9,12	9,25 %.

Paratoluolazodiäthylanilin, $p\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4(C_2H_5)_2$, wurde aus p-Toluidin analog dem entsprechenden Benzolderivat bereitet. Aus Äther kristallisiert es in rotorangen, aus Alkohol in orangebraunen Blättchen mit schwach violettem Reflex vom

Schmelzp. 113° (Z.). Die Löslichkeitsverhältnisse sind denjenigen des niedrigeren Homologen ähnlich.

0,0931 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 13,0 ccm N bei 11° und 725 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N	15,75	15,83 %

Das Chlorhydrat, $p\text{-}CH_3.C_6H_4N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.HCl$, fällt beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine abgekühlte Benzollösung der Base aus. Aus absolutem Alkohol kristallisieren rotorangene, dünne Tafeln. Schmelp. 179° (Z.).

1. 0,1063 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 13,4 ccm N bei 19° und 723 mm.
2. 0,1011 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0482 g AgCl.
3. 0,1775 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0830 g AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	13,86	13,75	—	—
Cl	11,67	—	11,78	11,56 %

Sulfat, $p\text{-}CH_3.C_6H_4N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.H_2SO_4$, scheidet sich beim Zusammentreten beider Komponenten in ätherischer Lösung aus und kann durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in prismatischen, zinnoberroten Nadeln rein erhalten werden. Schmelzp. 179° (Z.).

Löslichkeitsverhältnisse wie beim Benzolderivat.

1. 0,1360 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 14,4 ccm N bei 20° und 725 mm.
2. 0,1980 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1260 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}N_3SO_4$:	Gefunden:
N	11,53	11,49 %
S	8,77	8,74 „

Naphtalin-α-azodiäthylanilin, $C_{10}H_7\alpha N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2$.

Die Darstellung dieses Körpers, die einige Vorsichtsmaßregeln erfordert, gelang am besten wie folgt.

28,6 g reines α-Naphtylamin wurden in 65 g 33 prozent. heißer Salzsäure gelöst; die Lösung, nach Zusatz von 200 ccm Wasser schnell abgekühlt, schied das Chlorhydrat aus. Durch Hinzufügen einer Lösung von 13 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser bei ca. −5° erfolgte die Bildung des Diazoniumchlorids. Beim allmählichen Einfließenlassen der filtrierten Lösung in

ein auf -5^0 abgekühltes Gemisch von 30 g Diäthylanilin, 300 g Wasser und 400 g kristallisiertem essigsaurem Natron und mehrstündigem Rühren bildet sich die Amidoazoverbindung.

Nach 12stündigem Stehen wurde filtriert, und das Rohprodukt aus Eisessig umkristallisiert. Dabei bilden sich grüne glänzende Blättchen vom Schmelzp. 108^0 (Z.), die in Wasser, Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind, sich aber in siedendem Benzol, Toluol, Xylol, Anisol, Aceton, Methylalkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Dichlorhydrin und Eisessig ziemlich gut lösen.

0,1625 g Substanz, bei 60^0 getrocknet, gaben 20,6 ccm N bei 11^0 und 720,8 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N	13,88	13,82 %.

Das Chlorhydrat wurde stets als braunes, schmieriges Harz erhalten.

Das Sulfat, $C_{10}H_7(\alpha)N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.H_2SO_4$,

bildet sich durch Lösen der Base in Ätheralkohol (1:1) und Versetzen der Lösung unter gutem Umrühren bei 0^0 mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure. Ein Teil des Sulfates scheidet sich aus; beim Verdünnen mit Äther wird eine weitere Menge erhalten. Es kristallisiert aus absolutem Alkohol in bräunlichen Blättchen vom Schmelzp. $189{,}5^0$ (Z.), die in Wasser, Äther, Ligroïn, Benzol fast unlöslich, wenig löslich in Chloroform, Xylol, Aceton, dagegen gut löslich sind in siedendem Alkohol, Nitrobenzol, Dichlorhydrin und Eisessig.

1. 0,1750 g Substanz, bei 100^0 getrocknet, gaben 0,0990 g $BaSO_4$
2. 0,1868 g Substanz, bei 100^0 getrocknet, gaben 0,1050 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{23}N_3SO_4$:	Gefunden: 1.	2.
S	7,98	7,77	7,72 %.

Naphtalin-β-azodiäthylanilin, $C_{10}H_7(\beta)N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2$, wird wie das vorige erhalten. Zur Reinigung kristallisiert man das Rohprodukt aus Ligroïn oder Nitrobenzol um und erhält dann dunkelbraune, bezw. braunrote Nadeln oder Blättchen, die bei $137{,}6^0$ (Z.) schmelzen.

0,0811 g Substanz, bei 100^0 getrocknet, gaben 10,2 ccm N bei 15^0 und 723 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N	13,88	13,96 %.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_7(\beta)N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.HCl$, kann durch Behandeln einer ätherischen oder alkoholischen Lösung der Base mit trocknem Salzsäuregas und zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in Form von goldbraunen, bei 174° (Z.) schmelzenden Blättchen erhalten werden, die in Petroläther, Äther, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, dagegen in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol leichter löslich sind.

1. 0,1008 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 11,6 ccm N bei 20° und 724 mm.
2. 0,1244 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0530 g AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.
N	12,39	12,46	—
Cl	10,43	—	10,53 %.

Sulfat, $C_{10}H_7(\beta)N_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2.H_2SO_4$, wird am besten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base bei 0° mit konz. Schwefelsäure erhalten. Bildet goldbraune Blättchen vom Schmelzp. 171° (Z.), die in ihren Eigenschaften dem α-Derivat gleichen.

1. 0,1198 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 11,8 ccm N bei 21° nnd 721,5 mm.
2. 0,1812 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1030 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_3SO_4$:	Gefunden: 1.	2.
N	10,49	10,58	—
S	7,98	—	7,80 %.

Vergleichende Versuche über die Bildung der Oxazone.

Wir haben uns zunächst mit dem Studium der Bildung von Gallaminsäurederivaten beschäftigt, die nach bekannten Reaktionen durch Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf Gallamid entstehen (Farbstoffe vom Typus des Gallaminblau), oder dann aus Amidoazokörpern und Gallamid gewonnen werden (Coreinfarbstoffe).

Gallaminblau (p-Dimethylamido-dioxycarbonsäureamidphenoxazoniumchlorid). Nach den Angaben des D. R. P. 48996

wurde Gallamid mit p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel, nämlich: Eisessig, Äthylalkohol und Methylalkohol, bei wechselnder Einwirkungsdauer und Schwankungen in der Temperatur, kondensiert. Am besten verlief der Vorgang mit Alkohol. Mit diesem Lösungsmittel wurden sodann Parallelversuche ausgeführt, bei denen die Mengen des Nitrosokörpers wechselten, währenddem die übrigen Bedingungen sich stets gleich blieben. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Versuch	g Gallamid	g salzsaures p-Nitrosodimethylanilin	g Äthylalkohol	Mol.-Verhältnis des Gallamid (= 1) zu Nitrosokörper (= x)	Ausbeute		
					g Farbstoff	% der Theorie bezogen auf	
						Gallamid	Nitrosokörper
I.	30	25	400	1 : 0,76	17	28,6	37,7
II.	30	50	400	1 : 1,51	30	50,4	33,3
III.	30	75	400	1 : 2,27	31	52,1	23,0
IV.	30	100	400	1 : 3,02	36	60,5	20,0

Hieraus ist ersichtlich, daß eine Vermehrung des Nitrosokörpers die Ausbeute hebt. Die besonders geringe Ausbeute im Versuch I, bei welchem annähernd molekulare Mengen beider Komponenten zur Einwirkung gelangten, ist aus dem Umstand erklärbar, daß ein Teil des Nitrosokörpers reduziert wurde und somit nicht einmal die theoretische Menge zur Reaktion verfügbar war.

Der Farbstoff bildet dunkelgrüne, glänzende, mikroskopische Tafeln, die im durchfallenden Licht blau erscheinen. Beim Erhitzen tritt oberhalb 320° Zersetzung ein. Er ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, wenig löslich in Benzol, Xylol, Aceton, Chloroform, etwas besser in siedendem Wasser, Amyl-, Äthyl-, Methylalkohol, recht gut in siedendem Nitrobenzol und Eisessig. Die Lösungen sind violettblau bis blau gefärbt und scheiden mit Alkali blauviolette Flocken der Base aus.

In konz. Salzsäure und Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht. (Wahrscheinlich tritt in sehr verdünnten Lösungen hydrolytische Spaltung ein.)

1. 0,1660 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 19,0 ccm N bei 21° und 725,5 mm.

2. 0,1375 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 16,0 ccm N bei 23° und 726,9 mm.

3. 0,1048 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 12,1 ccm N bei 21° und 721,5 mm.

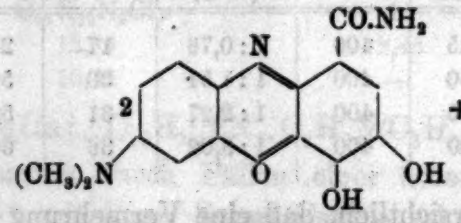
4. 0,1458 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0616 g AgCl.

5. 0,1480 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0630 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3O_4Cl$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
N	12,54	12,38	12,47	12,40	—	—
Cl	10,56	—	—	—	10,45	10,52 %.

Die Reaktion verläuft bekanntlich im Sinne folgender Gleichung:

$$3(CH_3)_2N.C_6H_4.NO.HCl + 2C_6H_2CONH_2.(OH)_3 =$$



$$3H_2O + C_6H_5NH_2.N(CH_3)_2.HCl.$$

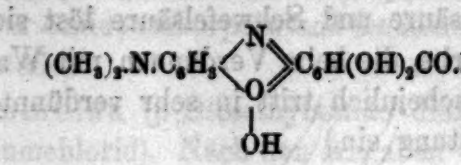
Die **Farbbase** wurde erhalten durch Eingießen einer Lösung des reinen Chlorhydrates in verdünnter H_2SO_4 (1 : 1) in mäßig verdünntes Ammoniak (1 : 2 H_2O) unter Umrühren. Nach wiederholtem Waschen mit lauem Wasser und Trocknen bei 70° bildet sie ein blaues Pulver mit Messingglanz. Schmelzpunkt 251° (Z.). Sie ist unlöslich in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, etwas besser löslich in Chloroform, Xylol, Benzol; ziemlich gut löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, gut in siedendem Eisessig.

1. 0,1210 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 18° und 730 mm.

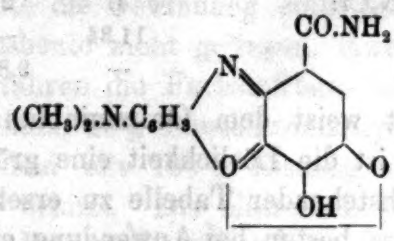
2. 0,1220 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 20° und 729,5 mm.

		1.	2.
Gefunden:	N	13,24	13,52 %.

Diese Zahlen stimmen am ehesten auf die Formel:



Es ist jedoch weitaus warscheinlicher, namentlich in Berücksichtigung der Ergebnisse der Esterifizierungsversuche (s. u.), daß die Base das Anhydrid von der Formel:



$C_{15}H_{13}N_3$ (mit 14,07 % N) darstellt.

p-Diäthylamido-dioxycarbonsäureamid-phenoxazoniumchlorid.

Der Darstellung wie den Eigenschaften nach entspricht dieser Körper dem Handelsprodukt Cölestinblau B.

Kondensation in Eisessig. Entsprechend den Angaben der Patentschrift wurden 20 g Gallamid, 30 g p-Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat und 200 g Eisessig zum Kochen erhitzt. Die Farbstoffbildung erfolgt viel träger als beim Gallaminblau; erst nach ca. 2 Stunden färbt sich die Lösung grünlichblau; sie wurde dann 10 Stunden lang bei 40° stehen gelassen, ein Teil des Eisessigs abdestilliert, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak die Farbbase ausgefällt.

Kondensation in Äthylalkohol. 10 g Gallamid, 15 g Nitrosokörper wurden auf dem Wasserbad unter fortwährendem Rühren mit 250 g Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Die Farbstoffbildung erfolgt langsam. Nach ca. 4 Stunden entstand eine blaugrüne, nach 7 Stunden eine blaue Lösung.

Der nach zwölfstündigem Stehen ausgeschiedene Farbstoff wurde abgenutscht und mit Alkohol (ca. 400 ccm) gewaschen, bis der letztere eine rein blaue Farbe zeigte.

Die Kondensation in Methylalkohol, nach den im vorstehenden Beispiel angegebenen Verhältnissen ausgeführt, bewährte sich als die beste Methode mit Bezug auf Beschaffenheit des Produktes. Der Farbstoff wurde in Form von schönen, moosgrünen, glänzenden Blättchen erhalten.

1. 0,1049 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 10,6 ccm N bei 14° und 728 mm.

2. 0,1269 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0504 g AgCl.
3. 0,1700 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0670 g AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4N_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	11,58	11,34	—	—
Cl	9,74	—	9,82	9,74 %.

Das Produkt weist dem Gallaminblau ähnliche Eigenschaften auf; nur ist die Löslichkeit eine größere.

Wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen, ist die Ausbeute auch hier am besten bei Anwendung eines Überschusses an Nitrosoverbindung.

g Gallamid	g salzsaures p-Nitrosodiäthylanilin	g Äthylalkohol	Mol.-Verhältnis des Gallamid (= 1) zu Nitrosokörper (= x)	Dauer der Erhitzung in Stunden	Ausbeute: g Farbstoff	Ausbeute: % der Theorie bezogen auf Gallamid	Ausbeute: % der Theorie bezogen auf Nitrosokörper
30	40	300	1 : 1,05	4	28	35,7	33,9
30	57,2	300	1 : 1,50	4	32	49,6	32,9
30	75	400	1 : 1,97	4	35	54,2	27,5
30	75	200	1 : 1,97	4	24	37,2	18,9
30	100	750	1 : 2,63	4	36,5	56,6	21,5
30	100	500	1 : 2,63	7	27,5	42,6	16,2
30	100	500 Methylalkohol	1 : 2,63	7	17	26,4	10,0

Die Farbstoffbase ist derjenigen des Gallaminblau ähnlich.

1. 0,1001 g Substanz gaben 11,1 ccm N bei 17° und 728,4 mm.
2. 0,1045 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 18° und 730,8 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_4$:	$C_{17}H_{19}N_3O_5$:	Gefunden: 1.	2.
N	12,87	12,19	12,28	12,47 %.

Die Farbstoffe, welche als Coreine RR usw. bezeichnet werden, sollten nach mehrfachen Bemerkungen in der Patentliteratur mit den analogen Farbstoffen der Gallaminblau-Reihe identisch sein.

Es gelang nicht, hierfür den Beweis zu erbringen, weil stets harzige Produkte entstanden, aus denen keine reinen Körper zu isolieren waren.

Farbstoff aus Gallamid und Benzolazodiäthylanilin.

Kondensation in Eisessig. Nach den Angaben des Patentes[1]) wollte die Gewinnung eines aschenfreien Produktes in besserer Ausbeute nicht gelingen. Zweckmäßiger wird nach folgendem Verfahren die Farbstoffbase isoliert.

17 g Gallamid, 26 g Benzolazodiäthylanilin wurden unter Rühren im Ölbad mit 150 g Eisessig unter Rückflußkühler auf 110°—120° erhitzt. Die blutrote Lösung wurde nach und nach braunrot, braungelb, olivengelb, olivengrün, dunkelgrün, blau. Die blaue Farbe, die den Endpunkt der Reaktion anzeigt, trat nach ca. 3 Stunden auf. Nach 5stündigem Sieden wurde abgekühlt. Da selbst bei längerem Stehen keine Ausscheidung erfolgte, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit NH_3 (oder auch Soda) schwach alkalisch gemacht, wobei die Farbstoffbase in blauen Flocken ausfiel. Ausbeute 29 g.

Tüchtig mit Wasser gewaschen, stellt sie eine dunkelblauviolette Masse dar, die unter siedendem Wasser, oder auch im Trockenschrank gegen 100° zu einem dicken Sirup schmilzt und beim Erkalten wieder eine spröde Masse liefert. Sie ist unlöslich in Wasser, Äther; wenig löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Xylol; besser in siedendem Chloroform, Aceton, Amylalkohol, Eisessig.

Bei längerem Stehen einer konz. Benzollösung scheiden sich geringe Mengen scheinbar mikr. Blättchen, die teilweise Messingglanz besitzen, aus.

0,1048 g Substanz (exsikkatortrocken) gaben 11,9 ccm N bei 21° und 721 mm = 12,07 % N.

(Die direkt erhaltene Farbstofibase ergab exsikkatortrocken 11,32 %, 11,42 % N).

Wegen geringer Menge an reiner Substanz mußte von Detailuntersuchungen abgesehen werden. Sie dürfte aber die Cölestinblaubase (s. u.) vorstellen, deren Anhydridformel $C_{17}H_{17}N_3O_4$ 12.87 % N (respektive deren Hydroxylformel $C_{17}H_{19}N_3O_5$ mit 12.19 % N) fordert.

Kondensation in Alkoholen. Diese Versuche, die, gestützt auf die günstigen Ergebnisse bei Gallaminblau, aus-

[1]) D. R. P. 76937 vom 1. Febr. 1893 (L. Durand, Huguenin & Co., Basel).

geführt wurden, waren von geringem Erfolg begleitet. In Äthyl- oder Methylalkohol trat keine Kondensation ein, obwohl nach verschiedenen Verhältnissen gearbeitet wurde.

Leukokörper.

Die Darstellung der Leukoderivate einiger Gallocyaninfarbstoffe erfolgte nach den Angaben des D. R. P. 108550, wobei Chlorzink- (oder Zinnchlorür-)doppelsalze entstehen. Mit Ausnahme des Prune-Derivates, sind sie leicht veränderlich. Sie wurden daher nicht analysiert.

Reduktion der aus Gallamid und p-Toluolazodiäthylanilin erhaltenen Farbstoffbase.

Von den verschiedenen in der Patentschrift erwähnten Methoden empfiehlt sich im vorliegenden Fall diejenige, bei welcher Zinn und Salzsäure zur Anwendung gelangt. Aus der braungelben Lösung wird durch Kochsalz ein braunes Pulver ausgeschieden, das zinn- und chlorhaltig ist und im Exsikkator eine bläulichgrüne Farbe annimmt. Aus Aceton können olivengrüne, aus Methylalkohol hellblaue Blättchen erhalten werden.

Die Reduktion des selbstbereiteten Cölestinblaus mit Zinn und Salzsäure in konz. Lösung ergab orangegelbe Krusten, die wahrscheinlich das $SnCl_2$-Doppelsalz des Leukokörpers darstellen. Beim Umkristallisieren trat trotz aller Vorsicht partielle Oxydation ein.

Versuche mit Cölestinblau *B* (Handelsware) führten zu gleichen Ergebnissen.

Die Behandlung von Gallaminblau verlief unter ähnlichen Erscheinungen.

Reduktion des Prune. Die Leukoprunebase oxydiert sich ziemlich schnell an der Luft, wenn auch nicht so rasch, wie die Gallaminblau- (usw.) Basen.

Bei direkter Reduktion des Prune mit Zn und HCl entsteht das $ZnCl_2$-Doppelsalz.

Das Leukoprunechlorhydrat selbst wurde am besten durch Entacetylierung des reinen Diacetylleukoprune mit konz. HCl erhalten (s. u.).

Das Zinkchloriddoppelsalz des Leukoprunechlorhydrates wird am besten nach folgenden Angaben erhalten.

Man trägt unter gutem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur in 400 g H_2O und 100 g konz. HCl 50 g Prune ein und gibt nachher in $^1/_2$ Stunde 50 g Zinkstaub portionenweise zu. Unter gelinder Selbsterwärmung hellt sich die dunkelkarminrote Flüssigkeit auf und wird nach etwa $^1/_2$ Stunde grünlich. Hierauf wird unter zeitweisem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis eben eine hellgelbe Lösung entsteht (1 Stunde). Durch rasches Abnutschen wird vom Ungelösten getrennt. Das Filtrat erstarrt in kurzer Zeit zu einem grünstichig-gelben Kuchen. Dieser wird scharf abgesaugt, mit verdünnter HCl gewaschen und bei 100° getrocknet.

Das Produkt ist unlöslich in Äther, Benzol u. dgl., wenig löslich in Alkohol, Essigäther, etwas besser in siedendem Eisessig (1 g in ca. 400 g Eisessig), woraus es durch zweimaliges Umkristallisieren in grünlichgelben Nadeln rein erhalten wurde.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 268° (Z.). Zur Analyse wurde ein im CO_2-Strom bei 110°—120° getrocknetes Präparat verwendet.

Mit der Zeit grünt es nach, wird aber erst nach einigen Monaten dunkel gefärbt; es ist also ziemlich beständig. Die wäßrige Lösung färbt sich bald braun, violettrot, violett, violettblau.

Konz. HCl gibt eine schwachbraune, konz. H_2SO_4 eine violette Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrot wird.

1. 0,1958 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 24° und 721,6 mm.
2. 0,1626 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 24° und 721,6 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_3Cl$, $ZnCl_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,75	5,92	5,84 %

Darstellung von Sulfosäureestern der Oxazone.

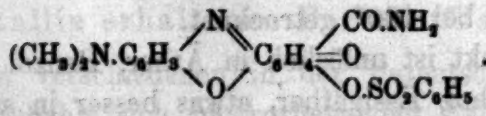
Daß die Oxazonbasen mit Hydroxyl anzeigenden Reagentien neue Derivate liefern, geht aus dem D. R. P. 117587 (Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel) hervor. Das nähere Studium dieser Verhältnisse mußte insofern ein gewisses Interesse beanspruchen, als dadurch wertvolle Anhaltspunkte für die Be-

urteilung der Konstitution der Farbstoffbasen zu erwarten waren.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Verhalten von Benzol-, o- und p-Toluolsulfochlorid zu einigen Gallocyaninfarbstoffen näher zu prüfen.

Zum Vornherein sei bemerkt, daß es uns in keinem Falle gelungen ist, mehr als 1 Mol. des Sulfochlorides mit 1 Mol. Farbstoff in Reaktion zu bringen.

Benzolsulfosäureester des Gallaminblaus (p-Dimethylamido-phenoxazon-oxycarbonsäureamid-benzolsulfosäureester),



Nach den Angaben des Patentes wurden 30 g Gallaminblauchlorhydrat in 300 g Wasser eingerührt und mit einer Lösung von 21 g calc. Soda in 150 g Wasser versetzt.

Unter schwacher CO_2-Entwicklung geht dabei die anfangs violettblaue Farbe in Blau über. Nun wurden im Laufe von 3 Stunden 16,5 g reines, wasserhelles Benzolsulfochlorid bei 0° zugegeben, wobei wieder Violettfärbung auftrat, und nach 14stündigem Stehen unter Rühren in 3 Stunden die Temperatur auf 70°—80° gesteigert und bis zum Verschwinden des $C_6H_5SO_2Cl$-Geruches auf dieser Höhe gehalten. Die abgekühlte Masse wurde abfiltriert und mit H_2O, dann mit verdünntem HCl, schließlich mit H_2O tüchtig gewaschen.

Der ausgeschiedene Farbstoff bildet eine moosgrüne, schillernde Masse; unter dem Mikroskop sind deutlich Nadeln zu erkennen.

Er ist fast unlöslich in H_2O, verdünntem Alkali, CS_2, Ligroïn, Petroläther und Äther; wenig löslich in siedendem Benzol, Toluol, $CHCl_3$, Anisol, Essigäther; etwas mehr in siedendem Aceton, Xylol, Methyl-, Amyl-, Äthylalkohol. Die Lösungen erscheinen im durchgehenden Licht violettblau, im reflektierten karminrot und scheiden in sehr geringen Mengen schöne, glänzende, moosgrüne Blättchen aus. Er sintert gegen 230°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und löst sich in konz. Säuren mit karminroter bezw. rotvioletter Farbe.

Behandelt man das Rohprodukt mit Anilin in der Kälte, so färbt sich letzteres grünlichblau; kocht man auf, so scheiden sich aus der abgekühlten blauen Lösung längere, glänzende Nadeln aus, die sich bei 230°—240° zersetzen.

Zur Reindarstellung wurde die heißfiltrierte Nitrobenzollösung mit einer zur vollständigen Ausfällung nicht ausreichenden Menge Alkohol-Äther (10:1) versetzt und aufgekocht. Beim Abkühlen scheidet sich der Farbstoff in grünen, glänzenden, mikroskopischen Blättchen aus, die mit Alkohol wiederholt ausgezogen wurden. Die heißen Filtrate, auf $^1/_3$ bis $^1/_2$ Vol. eingeengt, dann im Eisschrank längere Zeit stehen gelassen, liefern den Farbstoff in dünnen Kristallkrusten oder in Form loser, moosgrüner, glänzender Blättchen.

1. 0,1229 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 10,5 ccm N bei 16° und 726 mm.

2. 0,2294 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 20,0 ccm N bei 16° und 717 mm.

3. 0,3164 g Substanz gaben 0,1604 g $BaSO_4$.

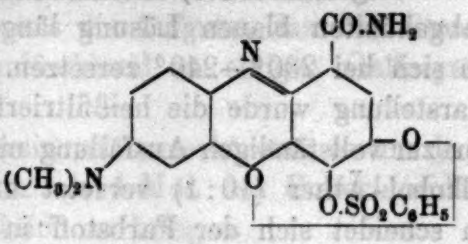
	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_6S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	9,58	9,47	9,54	—
S	7,29	—	—	6,96 %

Um zu konstatieren, ob mehr als ein Benzolsulforest in das Farbstoffmolekül eintrete, wurden Versuche mit der doppelten Menge an Benzolsulfochlorid angestellt; es ergab sich das gleiche Resultat:

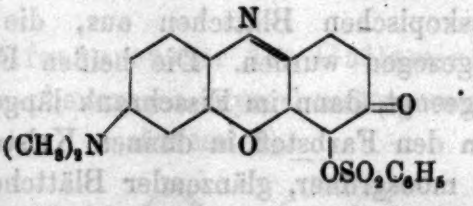
g Gallaminblau	g H_2O	g Calc. Soda	$C_6H_5SO_2Cl$ g	$C_6H_5SO_2Cl$ Theorie g	Ester g	Ester % der Theorie bezw. a. G.
30	450	21	16,5	15,8	30,5	77,6
20	650	14	11	10,5	18,4	70,3
20	650	14	22	10,5	20,1	76,7
40	600	28	25	21,0	38,5	73,6

Ein kleiner Überschuß an $C_6H_5SO_2Cl$ verbessert zwar etwas die Ausbeute, doch wird auch unter diesen Bedingungen nur ein Benzolsulforest eingeführt. Diese Tatsache läßt sich am besten mit der Annahme der Anhydridformel für die Gallaminblaubase erklären.

Die Konstitution des Esters wird somit durch eine der folgenden Strukturformeln veranschaulicht:



oder:



Benzolsulfosäureester des Cölestinblaus.
(p-Diäthylamidophenoxazonoxycarbonsäureamidmonobenzolsulfosäureester).

Die Darstellung geschah analog derjenigen des Gallaminblauesters.

Der Farbstoff kann aus Aceton oder Methylalkohol in moosgrünen, glänzenden Blättchen erhalten werden; er ist in seinen Eigenschaften dem vorher beschriebenen ähnlich.

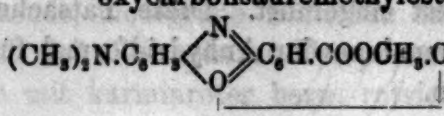
Zur Analyse wurde das Rohprodukt zweimal aus Amylalkohol ausgeschieden, mit Äther-Alkohol (10:1) gewaschen und bei 50°—60° getrocknet.

1. 0,1844 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 17° und 725,4 mm.
2. 0,2467 g Substanz gaben 18,6 ccm N bei 4° und 715 mm.
3. 0,3002 g Substanz gaben 0,1448 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}N_3O_6S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	9,01	8,86	8,71	—
S	6,86	—	—	6,62.

Es entsteht das gleiche Produkt, ob man bei der Darstellung die theoretische Menge oder einen Überschuß an $C_6H_5SO_2Cl$ anwendet.

Benzolsulfosäureester des Prune.
(Monobenzosulfosäureester des p-Dimethylamidophenoxazonoxycarbonsäuremethylesters),



Nach der Vorschrift des D. R. P. 117587 wurden 30 g Prune in 300 g Wasser allmählich mit 21 g calcinierter Soda (in 150 g Wasser gelöst) versetzt; nach Zusatz der Hälfte entstand eine dicke Paste (Ausscheidung der Base), die gegen das Ende wieder dünnflüssig wurde. Unter gutem Rühren und abwechselndem Erwärmen und Abkühlen erfolgte die Zugabe von 16,5 g $C_6H_5SO_2Cl$, dann wurde zur Vertreibung des überschüssigen Chlorids auf 70°—80° erwärmt, filtriert und mit warmem Wasser, verdünnter Salzsäure und zum Schluß wieder mit Wasser gewaschen. Das Produkt stellt ein grünliches Pulver dar, das in Wasser, Alkali, Äther, Petroläther und Ligroïn fast unlöslich ist, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Anisol und Essigäther. Bessere Lösungsmittel sind Aceton, Methyl-, Amyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Epichlorhydrin, Eisessig, Nitrobenzol und Dichlorhydrin.

Mit konz. Natronlauge entsteht beim Kochen eine braune, mit Salzsäure eine rote und mit Schwefelsäure eine blauviolette Lösung.

Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

1. 2076 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 19° und 725,8 mm.
2. 0,2134 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 19° und 725,8 mm.
3. 0,2454 g Substanz gaben 0,1234 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_7S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	6,18	6,11	6,25	—
S	7,05	—	—	6,90 %.

Orthotoluolsulfosäureester des Prune entsteht wie die vorige Verbindung. Zur Reindarstellung wurde das mit verdünnter Salzsäure gewaschene Rohprodukt zweimal aus heißem Nitrobenzol umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und so in Form von dunkelgrünen, glänzenden Blättchen erhalten.

1. 0,2473 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° und 722,8 mm.
2. 0,3877 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 19° und 725,3 mm.
3. 0,2532 g Substanz gaben 0,1230 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_7S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	5,99	6,15	6,00	—
S	6,84	—	—	6,67 %.

Paratoluolsulfosäureester des Prune. Für dessen Gewinnung wurde fein verriebenes p-Toluolsulfochlorid in kleinen Portionen in die auf 40°—50° erwärmte, dünnflüssige Paste der Prunebase eingerührt, dann bei 70°—80° die Reaktion abgewartet, hierauf auf 40° abgekühlt und das Reaktionsprodukt gemäß den oben gemachten Angaben weiter verarbeitet.

Aus Nitrobenzol kristallisiert das Produkt in moosgrünen, flachen, mikroskopischen Nadeln.

1. 0,3869 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 20,7 ccm N bei 16° und 720 mm.

2. 0,3191 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 17,2 ccm N bei 16° und 720 mm.

3. 0,2555 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1250 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_7S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	5,99	5,88	6,84	—
S	6,84	—	—	6,72 %.

Versuche, die Basen der Coreine mit Orthotoluolsulfochlorid in Reaktion zu bringen, verliefen insofern negativ, als sie nicht zu analysenreinen Produkten führten.

Acetylierung der Farbstoffe und deren Sulfosäureester.

Die ersten Angaben über Acetylierung von Gallocyaninfarbstoffen rühren von R. Nietzki und R. Otto[1]) her. Sie erhitzten u. a. Gallocyanin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und erhielten dabei ein Reaktionsprodukt, aus dem die Isolierung einer einheitlichen Substanz auf Schwierigkeiten stieß. Besser verhielt sich der Methyläther, indem dabei ein in grünlichen Nadeln kristallisierender Körper erhalten werden konnte, der von den genannten Forschern auf Grund der Analyse als ein Diacetylderivat aufgefaßt wurde.

Nachdem die Untersuchung der Gallocyanine-Sulfosäureester ergeben, daß die Gallocyaninfarbstoffe nur eine Hydr-

[1]) Ber. 21, 1736.

oxylgruppe enthalten, mußte es auffallen, daß jene noch mit Essigsäureanhydrid zu reagieren vermögen. Freilich verläuft dabei die Reaktion nicht so glatt, wie dies sonst beim Acetylieren größtenteils der Fall zu sein pflegt. Es treten zwei Acetylgruppen ein, doch sind die Ausbeuten an reinen Produkten klein.

Diese unerfreulichen Tatsachen führten auf den Gedanken, den Reaktionsverlauf am Prune selbst zu studieren.[1]) Hier fand die Bildung von Triacetylderivaten, aber ebenfalls neben größeren Mengen an harzigen Nebenprodukten, statt.

Von den zahlreichen Versuchen sollen nur einzelne beschrieben werden.

Acetylierung ohne Reduktionsmittel. Diacetylderivat aus p-Dimethylamido-p-toluolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester.

25 g Ester wurden in 100 g Essigsäureanhydrid suspendiert und am Rückflußkühler 3 Stunden lang gekocht, wobei die rotblau fluoreszierende Flüssigkeit allmählig eine braungelbe Farbe annimmt. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank schieden sich bräunlichgelbe Kristalle aus, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig, dann aus Toluol in honiggelbe Nadeln vom Schmelzp. 245° (Z.) übergingen.

In der Absicht, ein einheitliches Produkt zu erhalten, erfolgte bei weiteren Versuchen ein Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat.

Das reine Diacetylderivat schmilzt bei 245° (Z.) und ist in kaltem, wie in siedendem Wasser fast unlöslich, desgleichen in Natronlauge und Ammoniak, wenig löslich in Äther, ziemlich gut in siedendem Benzol, Toluol, Xylol, besser in Alkohol, sehr gut in siedendem Eisessig und Nitrobenzol.

Konz. Schwefelsäure löst es mit blaugrüner Farbe.

Die Methoxylbestimmung mit dem bei 245° schmel-

[1]) Die Arbeiten von R. Möhlau u. K. Klimmer (Z. f. Farben- u. Textil-Ch. I, 65), mit denen unsere Schlußergebnisse übereinstimmen, waren uns bei Aufnahme der Versuche unbekannt. F. Henrich u. F. Schierenberg (dies. Journ. [2] 70, 365 [1904]) begegneten bei einem anderen Oxazon ähnlichen Erscheinungen.

zenden Körper erfolgte nach der von Kaufler[1]) modifizierten Zeiselschen Methode.[1]) Zu diesem Zwecke wurde die Substanz (ca. 0,3 g) mit siedender KOH verseift, das Gemisch von H_2O- und CH_3OH-Dämpfen über frisch ausgeglühtem $CuSO_4$ bei 90° getrocknet, der Methylalkohol in einem Winklerschen Absorptionsapparat bei $-2°$ bis $+2°$ in Jodwasserstoffsäure absorbiert, das gebildete CH_3J durch Erwärmen auf 140°—150° mittels eines schwachen Luftstromes in den Zeiselschen Apparat hinüberdestilliert und als AgJ gewogen.

Die Acetylbestimmung geschah nach der P. Sisleyschen Methode[2]) wie folgt.

Etwa 0,5 g Acetylkörper wurden in einem weithalsigen Kölbchen mit 25 g einer 5prozent. alkoholischen Kalilauge unter Zusatz von Bimssteinstückchen durch 3—6stündiges Kochen am Rückflußkühler verseift, nach Verdunsten des Alkohols mit 20 g einer 20prozent. Phosphorsäurelösung beschickt, und die Essigsäure durch abwechselndes Sieden, Abdestillieren zur Trockne und Wasserzusatz in eine $^1/_{10}$ n-NaOH abdestilliert, und das freie Alkali nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 zurücktitriert.

Zur Verhütung des Überspritzens genügt ein einfacher Rückflußapparat, wie er bei NH_3-Bestimmungen gebräuchlich ist, nicht; namentlich am Anfang tritt andauerndes, starkes Schäumen auf. Es zeigt sich, daß ein Übersteigen nahezu ausgeschlossen ist, wenn am unteren Ende der Röhre einige sich gegenüberstehende Öffnungen angebracht sind, die Überspritzkugel ca. 7 cm im Durchmesser hat, und wenn sich oberhalb, aber namentlich unterhalb derselben, noch je eine Kugel (Durchmesser 4 cm) befindet.

Bei der Destillation geht viel Kohlendioxyd herüber, das teils aus dem Ätzkali, teils aus der sich intermediär bildenden Gallussäure stammt. Durch abwechselndes Sieden, Abkühlen und Titrieren wird, falls man nie zu viel Säure auf einmal zusetzt, das CO_2 vertrieben, ohne daß Essigsäure verloren geht.

---

[1]) Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CX, Abt. II b, Oktober 1901.

[2]) Bull. soc. chim. (III. Sér.) 11, 562.

Aus den Acetylbestimmungen geht deutlich hervor, daß zwei Acetylgruppen vorhanden sind, denn dem Monoacetylderivat würden 8,39 %, dem Triacetylderivat 21,64 % $COCH_3$ entsprechen.

1. 0,2074 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 16° und 716,8 mm.
2. 0,2352 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 19° und 725,3 mm.
3. 0,2373 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 19° und 722,8 mm.
4. 0,2770 g Substanz gaben 0,1230 g $BaSO_4$.
5. 0,2779 g Substanz gaben 0,1205 g $BaSO_4$.
6. 0,3056 g Substanz gaben 0,1222 g AgJ.
7. 0,5113 g Substanz entsprachen 18,73 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,0806 g $COCH_3$.
8. 0,3992 g Substanz entsprachen 14,40 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,06196 g $COCH_3$.

Berechnet für $C_{27}H_{28}N_2O_9S$:		$C_{27}H_{28}N_2O_9S$:
N	= 5,07	5,05 %
S	= 5,88	5,76 „
OCH_3	= 5,69	5,58 „
$2\,COCH_3$	= 15,51	15,29 „.

Gefunden:

N	1. 5,17	2. 5,11	3. 5,14 %
S	4. 6,09	5. 5,94 %	
OCH_3	6. 5,28 %		
$2\,COCH_3$	7. 15,76	8. 15,52 %.	

Triacetylderivat des Prune. 70 g Prune, 30 g Natriumacetat (geschmolzen), 100 g Essigsäureanhydrid wurden unter Zusatz von 100 g Eisessig $2^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade unter Schütteln, nachher 5 Minuten lang im Ölbad auf 150° erhitzt.

Die blaue Lösung wurde violett, violettrot, braunrot und nach 2 Stunden braun. Die abgekühlte Lösung mußte, wegen der schmierigen Beschaffenheit des durch Ausfrieren erhaltenen Produktes, in ca. $2^1/_2$ Liter (etwa 4 prozent.) Sodalösung von 0° eingerührt werden. Nach 20 Stunden wurde abgenutscht und successive in ca. 800 g 50 prozent. Essigsäure gelöst. Beim Abkühlen schieden sich olivengelbe, stäbchenförmige Nadeln aus, die bei 213° sintern und bei 218° schmelzen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, nachher aus Essigäther wurde das Produkt rein erhalten.

Es bildet zitronengelbe Nadeln, die bei 219° sintern und bei 225° (Z.) schmelzen. Es ist nahezu unlöslich in Ligroïn,

Petroläther, Wasser; wenig in CS_2, Äther, ziemlich gut in siedendem Benzol, Toluol, Xylol, Methyl-, Äthylalkohol, 50 prozent. Essigsäure, Essigäther, gut in siedendem Amylalkohol, Aceton, $CHCl_3$, leicht in Eisessig löslich. Die Lösungen sind bräunlichgelb.

Kalte alkoholische NaOH löst mit fahlgrüner Farbe, die beim Kochen in Braun übergeht.

Konz. H_2SO_4 gibt je nach der Menge smaragdgrüne, blaugrüne, violettblaue oder blaue Lösungen. Auf Zusatz von H_2O geht die Farbe in fuchsinrot über. Mit NH_3 versetzt, scheidet diese Lösung apfelgrüne Flocken aus, wahrscheinlich eine Leuko(prune?)base.

1. 0,3506 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 20,6 ccm N bei 20° und 730,4 mm.

2. 0,2336 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 14,0 ccm N bei 20° und 724,4 mm.

3. 0,6005 g Substanz entsprachen 40,28 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,1733 g $COCH_3$.

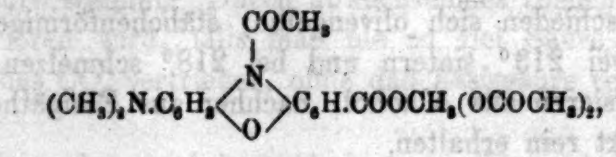
4. 0,6050 g Substanz entsprachen 40,88 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,1759 g $COCH_3$.

Es liegt also ein Triacetylderivat vor. (S. Tabelle S. 271.)

Die Analysen des von Nietzki und Otto dargestellten Produktes, das von ihnen als ein Diacetylderivat angesprochen wurde, stimmen auch ziemlich mit der Annahme eines Triacetylkörpers überein.

Ein Vergleich beider Präparate war unmöglich, da von jenem nichts mehr zu beschaffen war.[1])

Beim Prune treten also ganz ähnliche Erscheinungen zu Tage, wie bei dessen Ester. Der Reaktionsverlauf wird vermutlich mit einer Autoreduktion des zu acetylierenden Farbstoffs verbunden sein. Nach dieser Annahme müßte entstehen ein Körper von der Formel:

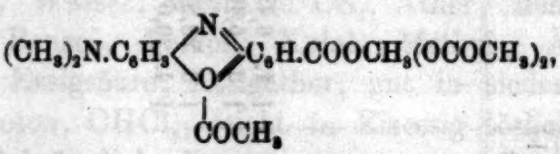


[1]) Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. Nietzki.

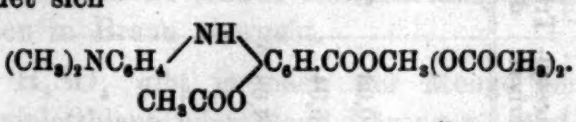
	Mono-	Di-		Triacetylderivat		Analyse			
						Nietzki-Otto	Möhlau-Klimmer [1])		
							Diacetyl-derivat	Triacetyl-derivat	
Bruttoformel	$C_{18}H_{16}N_2O_6$	$C_{20}H_{18}N_2O_7$	$C_{20}H_{20}N_2O_7$	$C_{22}H_{22}N_2O_8$	$C_{22}H_{24}N_2O_8$				
%									
C	60,63	60,26	59,96	59,69	59,42	60,12	60,06	59,42	
H	4,53	4,56	5,04	5,02	5,45	4,96	5,04	4,85	
N	7,87	7,05	7,02	6,35	6,32	6,90 6,94	7,08	6,91	1. 6,42 2. 6,49
$COCH_3$	12,08	21,62	21,49	29,19	29,05	—	—	—	3. 28,87 4. 29,07
Mol.-Gew.	356,24	398,26	400,28	442,30	444,32				

[1]) Z. f. Farben- und Textil-Chemie I, 65.

oder:



oder: Der naszierende Wasserstoff bewirkt eine Ringsprengung, und es bildet sich



Die Entacetylierungsversuche (s. unten) sprechen eher für die letztere Formel; das Verhalten gegen Alkali und konz. H_2SO_4 ließe sich hingegen besser mit der anderen Auffassung in Einklang bringen.

Diacetylderivat aus p-Dimethylamido-orthotoluolsulfo-dioxyphenoxazin-carbonsäuremethylester. 30 g Orthotoluolsulfosäureester des Prune mit 50 g Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, mit H_2O gefällt, gaben ein rotbraunes Rohprodukt, das mit 50prozent. Essigsäure extrahiert wurde.

Das aus den Lösungen mit Wasser erhaltene Präzipität lieferte beim Umkrystallisieren aus Essigäther gelblich grüne Nädelchen. (Schmelzp. 201°—202°).

In seinen Eigenschaften ist dieser Körper den vorher beschriebenen ähnlich.

0,1092 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 5,0 ccm N bei 24° und 725,2 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{25}N_3O_9S$:	Gefunden:
N	5,07	4,87 %.

Dem Monoacetylkörper würden aber 5,48% N zukommen.

Acetylderivat aus p-Dimethylamido-benzolsulfo-dioxyphenoxazin-carbonsäremethylester. 30 g Benzolsulfosäureester des Prune mit 30 g geschmolzenem Na-Acetat und 70 g Essigsäureanhydrid, wie oben behandelt, gaben ein gelbbraunes Rohprodukt, das nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol in schöne, hellgelbe Nadeln überging, die aber immer mit harzigen Massen durchsetzt sind. Beim vorsichtigen Umkristallisieren dieses Produktes aus Essigäther wurden in ganz

geringer Ausbeute kleine, hellgelbe Nadeln erhalten, die bei 116° sintern und bei 121° (unkorr.) schmelzen.

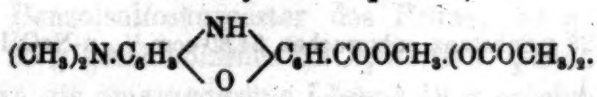
Acetylierung bei gleichzeitiger Reduktion.

Unsere Interpretation des Acetylierungsvorganges legte den Gedanken nahe, die Versuchsanordnungen entsprechend zu modifizieren, sei es durch Zugabe eines Reduktionsmittels zum Acetylierungsgemisch, sei es durch Anwendung des vorgängig reduzierten Farbstoffes, des Leukokörpers.

Die Untersuchungen lieferten insofern interessante Ergebnisse, als die Bildung von Körpern konstatiert werden konnte, die von den oben beschriebenen verschieden sind. Es entsteht dasselbe Produkt, ob man die Reduktion mit der Acetylierung verbindet, oder ob man den Leukokörper acetyliert.

Diese Erkenntnis führte dazu, den Leukokörper in einem Reduktionsmedium zu acetylieren, was wiederum zu einem neuen Derivate führte.

Diacetylleukoprune,



Darstellung durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung des Prune. 30 g Prune wurden, in 90 g Essigsäureanhydrid suspendiert, unter Schütteln nach und nach mit 40 g fein zerriebenem geschmolzenem $SnCl_2$ versetzt. Unter Selbsterwärmung geht die blaue Farbe der Lösung in Blaugrün, Grasgrün, Gelbgrün über. Da die Farbe sich im Verlaufe von $^1/_2$ Stunde nicht änderte, wurde nach Zusatz von 30 g geschmolzenem Natrium-Acetat 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde in zwei Liter einer fünfprozent. Sodalösung von 3° gegossen und das Rohprodukt mit siedendem Toluol extrahiert.

Durch Ausfrieren der konzentrierten Toluollösungen wurden orangene Nadeln vom Schmelzpunkt 166° erhalten. Das aus Toluol umkristallisierte Produkt wurde in Alkohol gelöst, woraus es sich bei langsamer Abkühlung in Form goldgelber, langer Nadeln vom Schmelzp. 168° (Z.) ausschied. Es ist fast unlös-

lich in H_2O und Äther; in siedendem Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol ziemlich gut, in siedendem Eisessig leicht löslich.

Beim Kochen mit NaOH entstehen braune Flocken, die bald violett werden und sich in H_2O mit blauer Farbe lösen. (Prunebase?)

Darstellung aus Leukoprune. 10 g Leukoprune wurden in einer Kohlsäureatmosphäre mit 15 g geschmolzenem Na-Acetat und 35 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang bei 130° behandelt. Die orangefarbige Lösung wurde mit Alkohol versetzt und in eine zweiprozent. Sodalösung gegossen, wobei sich braunorange Kristalle ausschieden. Aus Alkohol umkristallisiert, bilden sie schöne, goldorange Nadeln vom Schmelzpunkt 167°. Der aus Eisessig kristallisierte Körper vom Schmelzpunkt 169° erwies sich als Diacetylleukoprune.

1. 0,1845 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 12,2 ccm N bei 23° und 725,9 mm.

2. 0,2545 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 16,8 ccm N bei 23° und 725,9 mm.

3. 0,5348 g Substanz entsprachen 27,18 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,1169 g $COCH_3$.

4. 0,6923 g Substanz entsprachen 34,60 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,1489 g $COCH_3$.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_7$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	7,02	7,14	7,06	—	—
$COCH_3$	21,49	—	—	21,86	21,51 %

Diacetylleukoprune verändert sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat nicht.

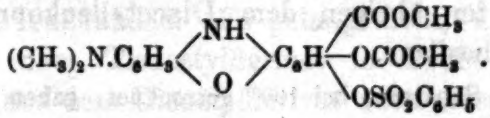
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Leukoprune in Gegenwart von $SnCl_2$. Hierbei wurden Beobachtungen gemacht, welche dartun, daß bei energischer Einwirkung der Reaktionsverlauf geändert wird.

Während bei 2 bis $2^1/_2$stündigem Kochen, neben Harzen, Diacetylleukoprune entsteht, wurden in einem Falle 10 g Leukoprune, 35 g Essigsäureanhydrid, 20 g geschmolzenes $SnCl_2$, unter Zusatz von 25 g Na-Acetat eine Stunde lang im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit H_2O gefällt, mit Alkohol extrahiert und wiederholt aus Toluol, dann

aus Amylalkohol umkristallisiert. Hierbei entstehen hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 184,5° (Z.); sie sind fast unlöslich in Äther, H_2O; gut löslich in siedendem Amyl-, Äthylalkohol, Eisessig, Toluol. Konz. H_2SO_4 gibt eine smaragdgrüne bis rotviolette Lösung, die mit H_2O verdünnt fuchsinrot, schließlich blau wird. Mit konz. HCl und $FeCl_3$ blutrote bis rotviolette Lösung, die mit H_2O verdünnt blau wird. Mit siedender NaOH entsteht eine braunorange Lösung, die sich an der Oberfläche violett färbt. Es scheint also ein Leukoprunederivat vorzuliegen, seinem Schmelzpunkt und N-Gehalt (6,64% N) nach bildet es das Mittel zwischen dem Di- und Triacetylkörper.

Die geringe Menge der ziemlich umständlich darstellbaren Analysensubstanz reichte zu Detailuntersuchungen nicht aus.

p-Dimethylamido-monoacetyl-benzolsulfo-dioxyphenoxazin-carbonsäuremethylester,



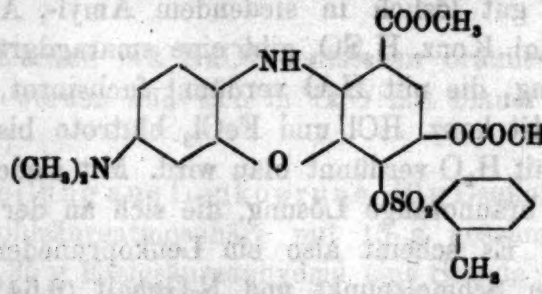
10 g Benzolsulfosäureester des Prune, 50 g Essigsäureanhydrid, 25 g geschmolzenes $SnCl_2$ wurden $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt, in die smaragdgrüne Lösung 18 g geschmolzenes Na-Acetat eingetragen, aufgekocht und wie gewöhnlich verarbeitet. Beim Abkühlen der amylalkoholischen Lösung schieden sich gelbliche Kristalle aus, die beim Umkristallisieren aus Eisessig in gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 140°, übergingen. Aus Toluol wurden schließlich honiggelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 146° (Z.) erhalten. Sie sind fast unlöslich in H_2O, Benzol, Äther, gut löslich in siedendem Toluol, Anisol, Äthyl-, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Nitrobenzol.

Durch kalte NaOH wird das Produkt nicht verändert; mit konz. HCl entsteht eine gelbliche, nach Wasserzusatz farblose Lösung (Leukokörper). Konz. H_2SO_4 löst mit blauer, verdünnte mit roter Farbe auf.

0,1631 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 8,3 ccm N bei 24° und 726,2 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2O_8S$:	Gefunden:
N	5,63	5,40%.

p-Dimethylamido-monoacetyl-orthotoluolsulfo-dioxyphenoxazin-carbonsäuremethylester,



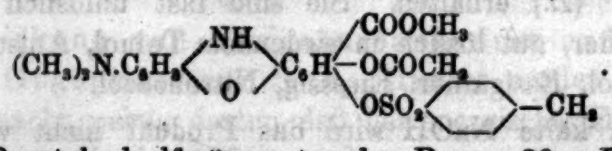
15 g Orthotoluolsulfosäureester des Prune wurden mit 35 g Essigsäureanhydrid, 30 g geschmolzenem $SnCl_2$, 15 g geschmolzenem Natriumacetat $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein Rohprodukt, das durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol, dann aus Amylalkohol analysenrein gewonnen werden konnte. Schmelzpunkt 211° (Z.). Es bildet orangene Nadeln, die im durchfallenden Licht violettblau erscheinen und im übrigen dem Diacetylleukoprune ähnliche Eigenschaften besitzen.

1. 0,2489 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 12,6 ccm N bei 24° und 725,2 mm.

2. 0,5137 g Substanz entsprachen 10,05 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,0432 g $COCH_3$.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}NO_8S$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,48	5,38	—
$COCH_3$	8,37	—	8,41 %.

p-Dimethylamido-monoacetyl-paratoluolsulfo-dioxyphenoxazin-carbonsäuremethylester,



5 g Paratoluolsulfosäureester des Prune, 20 g Essigsäureanhydrid, 23 g geschmolzenes $SnCl_2$, 10 g geschmolzenes Natriumacetat wurden 20 Minuten lang gekocht. Das Rohprodukt geht beim Umkristallisieren aus Toluol in orangerote Kristalle über, die unscharf, bei ca. 169°, schmelzen. Aus Alkohol wurden dann honiggelbe, kurze Nadeln vom konst. Schmelzpunkt 196° (Z.) erhalten.

1. 0,2198 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 11,4 ccm N bei 23° und 728,9 mm.

2. 0,1959 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 10,3 ccm N bei 23° und 728,9 mm.

3. 0,4905 g entsprachen 9,54 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,0410 g $COCH_3$.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_8S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	5,48	5,56	5,64	—
$COCH_3$	8,37	—	—	8,39 %.

Abbauprodukte der Acetylderivate.

Um die Beziehungen zwischen dem Triacetylderivate aus Prune und dem Diacetylleukoprune zu ermitteln, haben wir beide Produkte mit Salzsäure verseift, und die so erhaltenen Körper untersucht. Es erwies sich, daß bei der Verseifung kein tieferer Eingriff in die Struktur eingetreten war, da bei der Acetylierung dieser Substanzen wieder die unveränderten Acetylderivate entstanden. Es gelang nicht, das Verseifungsprodukt aus dem Triacetylderivat in Prune überzuführen, während das aus dem Diacetylderivat entstandene Leukoprunechlorhydrat durch H_2O_2 mit Leichtigkeit in den Farbstoff übergeht. Es ist also sichergestellt, daß dem Triacetylderivat eine wesentlich andere Konstitution zukommt als dem Diacetylderivat, und es sind weitere Versuche im Gange, um den Mechanismus der Reaktion von Essigsäureanhydrid auf Oxazone näher zu untersuchen.

Zürich, Mai 1905, Techn.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums.

Zur Theorie der Autoxydation;

von

Julius Meyer.

Die Oxydationen, welche freiwillig, d. h. ohne Zufuhr freier Energie verlaufen, nennt man „Autoxydationen" und stellt sie den erzwungenen Oxydationen gegenüber, bei denen, wie z. B. bei der Bildung des Goldoxyds, Energie aufgewendet werden muß, indem man die Bildung eines solchen Stoffes mit andern freiwillig verlaufenden Reaktionen koppelt. Von den Autoxydationen aller Geschwindigkeitsgrade haben besonders die bei tieferen Temperaturen verlaufenden, die langsamen Verbrennungen stets großes Interesse erweckt, da es häufig möglich war, hier Zwischenprodukte der Autoxydation nachzuweisen. Es sei nur an Wasserstoffsuperoxyd erinnert, welches bei der Autoxydation vieler Metalle in Gegenwart von Wasser auftritt, oder an intermediär entstehende Superoxyde (RbO_2), oder an Ozon (P) usw.

Zur Erklärung des Mechanismus der Autoxydationen sind im Laufe der Zeit eine Anzahl von Theorien aufgestellt, welche indessen meistens nur einen mehr oder minder engen Kreis von Beobachtungen umfaßten. Es sei an Brodie[1]) erinnert, an die Ozon-Antozontheorie Schönbeins[2]), an Clausius[3]), Hoppe-Seyler[4]), Helmholtz und Richarz[5]), van't Hoff[6]), M. Traube[7]) und C. Engler.[8])

Als wichtigstes Resultat der älteren Theorieen der Aut-

---

[1]) Brodie, Phil. Trans. 1850.
[2]) Schönbein, Verh. d. naturf. Ges., Basel 1, 2 u. f.
[3]) Clausius, Pogg. Ann. 103, 644.
[4]) Hoppe-Seyler, Ber. 12, 1551.
[5]) Helmholtz u. Richarz, Wied. Ann. 40, 198.
[6]) van't Hoff, Z. phys. Ch. 16, 411.
[7]) M. Traube, Ber. 26, 1474.
[8]) C. Engler, Krit. Studien, Vieweg, 1904.

oxydation müssen wir wohl die Ansicht Traubes[1]) festhalten, daß sich der molekulare Sauerstoff der Luft als ganzes Molekül an den autoxydabeln Körper anlagert. Dieser Gedanke konnte sehr häufig experimentell bestätigt werden, indem die zu erwartenden Sauerstoffanlagerungsprodukte nachgewiesen werden konnten. Traube hat sich über die Art und Weise der Anlagerung des molekularen Sauerstoffes nicht ausführlicher geäußert. Dies ist dann von C. Engler geschehen, der den Traube'schen Gedanken weiter verfolgt hat.

Der Sauerstoff der Luft ist bekanntlich molekular, er hat die Formel O_2 und ist aus zwei Atomen zusammengesetzt, welche miteinander doppelt gebunden sind. Es liegt hier eine gewisse Ähnlichkeit mit den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der organischen Chemie vor, wie wir sie z. B. im Äthylen $CH_2{=}CH_2$ antreffen. Engler behauptet nun, daß das Sauerstoffmolekül ebenso wie die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome ein ungesättigtes System darstellt, sodaß dieses Sauerstoffmolekül seine ungesättigten Valenzen durch diejenigen eines andern ungesättigten Systems (des autoxydablen Körpers) zu sättigen sucht. Daß sich der Luftsauerstoff als ganzes Molekül an den Autoxydator anlagert, ist durch eine ganze Reihe von Versuchen Schönbeins, Englers, Bachs[2]), Manchots[3]) u. a. bewiesen worden, indem die dabei entstehenden Oxyde (Superoxyde, Moloxyde, Primäroxyde) isoliert oder mindestens sehr wahrscheinlich gemacht werden konnten.

Es fragt sich nun, warum der molekulare Sauerstoff als ungesättigtes System reagiert. Bach ist der Ansicht, daß die Autoxydatoren die eine Bindung im Sauerstoffmolekül leichter sprengen als die andere. Engler nimmt hingegen keine Sprengung durch die autoxydablen Substanzen, sondern eine

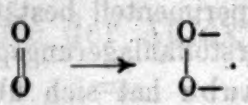
---

[1]) Das von Schröter, Pogg. Ann. 111, 561, im Wölsendorfer Flußspat nachgewiesene Ozon, von Schönbein als Antozon angesehen, dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, das dieser Flußspat wie auch andere etwas freies Fluor enthält, das sich mit dem Wasserdampf der Luft in Ozon und Flußsäure umsetzt. Vergl. hierzu: Herrgott, Bull. l'Acad., Vienne 10, 296; Löw, Ber. 14, 1144; Moissan, Compt. rend. 111, 669.

[2]) Bach, Compt. rend. 124, 951.

[3]) Manchot, Ann. Chem. 325, 93.

teilweise Dissoziation des Sauerstoffmoleküls unter Lösung nur einer Bindung an. Bei beiden Forschern ändert sich also die Konstitution des Sauerstoffmoleküls folgendermaßen



Wirkt auf diesen geöffneten Sauerstoff nun ein anderer ungesättigter Körper, z. B. atomarer Wasserstoff, so resultiert die Verbindung H—O—O—H, Wasserstoffsuperoxyd. Diese Ansicht wird durch das Experiment bestätigt. Atomarer Wasserstoff entsteht z. B. bei der Elektrolyse, also durch Entladung der Kationen, und es ist noch kürzlich von Bornemann[1]) bestätigt worden, daß Wasserstoffsuperoxyd nur an der Kathode durch Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Kathodenwasserstoff entsteht. Es wird also das Sauerstoffmolekül reduziert, nicht aber das Wassermolekül oxydiert.

Entsprechen nun die Annahmen Bachs und Englers und die daraus zu ziehenden Folgerungen den experimentellen Tatsachen? Ein direkter Beweis oder eine strikte Widerlegung der Hypothese von der hälftigen Dissoziation des Sauerstoffmoleküls oder der leichteren Sprengung der einen von beiden Bindungen im Molekül läßt sich nämlich zur Zeit nicht geben, es sei denn, daß man auf die Spektralregelmäßigkeiten der Triade O, S, Se zurückgeht. (Vergl. hierzu L. Rummel.[2]) Zu den Folgerungen der Bach-Engler'schen Hypothese gehört nun, daß in den Superoxyden die beiden Sauerstoffatome noch miteinander verbunden sind, speziell, daß dem Wasserstoffsuperoxyd die Konstitution HO—OH zukommt. Das trifft nun sicher nicht zu. Denn das Wasserstoffperoxyd verhält sich bekanntlich durchaus nicht wie ein Dihydroxyl. Es entsteht nicht durch Vereinigung zweier Hydroxylgruppe, wie es anodisch bei der Elektrolyse von Basen stattfinden müßte. Es sei ferner an die reduzierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds erinnert, an die spektrometrischen Untersuchungen von Brühl[3]) und von

[1]) Bornemann, Z. anorg. Chem. 34, 1.
[2]) Rummel, Beibl. 24, 180.
[3]) Brühl, Ber. 28, 2847.

Spring[1]), nach denen der Sauerstoff in dieser Verbindung vierwertig auftreten soll. Zu diesen Widersprüchen der Bach-Engler'schen Ansicht, denen man indessen kein allzugroßes Gewicht beilegen soll, kommt noch ein Argument, das besonders die Engler'sche Hypothese vom hälftig dissoziierten Sauerstoffmolekül betrifft. Es widerstrebt wohl dem chemischen Gefühl anzunehmen, daß in einer relativ beständigen Verbindung zwei freie Valenzen einander unbetätigt gegenüberstehen. Sie betätigen sich entweder, oder sie sind nicht vorhanden: das dürfte wohl die heutige Auffassung der wechselnden Valenzen sein. Sind die beiden Valenzen nicht vorhanden, so hätten wir einwertigen Sauerstoff, was mit dem sonstigen chemischen Verhalten dieses Elementes nicht in Einklang zu bringen ist. Andernfalls aber muß man annehmen, daß die beiden Valenzen jedes Atomes sich gegenseitig absättigen.

Da nun die Englersche Theorie der Autoxydation die hierher gehörigen Erscheinungen in sehr umfassender Weise zu überblicken erlaubt, so soll sie im wesentlichen auch hier beibehalten werden, bis auf eine kleine Änderung, durch welche die oben erwähnten Widersprüche mit Theorie und Praxis beseitigt werden.

Ein Atom des Sauerstoffmoleküls tritt bei der Autoxydation vierwertig auf.

Daß der Sauerstoff nicht nur zweiwertig, sondern auch vierwertig reagieren kann, ist schon lange angenommen worden. So suchte schon 1872 Meldola[2]) die Eigenschaften des Diazobenzol-β-Naphtols durch die Tetravalenz des Sauerstoffs zu erklären.

Thomsen[3]) und Raoult[4]) gaben auf Grund thermochemischer und kryoskopischer Untersuchungen dem Wasser die Formel $H_2O{=}OH_2$. Es sei ferner an Friedels[5]) Salzsäure-

---

[1]) Spring, Z. anorg. Chem. 8, 423.
[2]) Meldola, Phil. Trans. 162, 403.
[3]) J. Thomsen, Ber. 18, 1088.
[4]) Raoult, Ann. chim. phys. [6] 4, 401.
[5]) Friedel, Bull. soc. chim. 24, 160, 241.

dimethyläther, an Roses[1]) Silberoxyd Ag_4O, an Brühls und Springs spektrometrische Untersuchungen des Wasserstoffsuperoxyds, an das Dimethylpyron[2]), und an die Untersuchungen Baeyers[3]), Waldens[4]) usw.

Werden nun beide Atome des Sauerstoffmoleküls sich vierwertig betätigen können oder nur eins? Im allgemeinen wird, wie die Autoxydationsversuche lehren, nur eins von beiden Atomen tetravalent auftreten. Dadurch zeigt das Sauerstoffmolekül eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Stickstoffmolekül. Denn auch hier hat man nur ausnahmsweise zwei miteinander verbundene fünfwertige Stickstoffatome kennen gelernt, während zwei dreiwertige häufig auftreten (Hydrazin, Pyrazol, Diketopyrazolidin, Pyridazin, Osotriazin usw.). Ebenso häufig finden sich ein drei- und ein fünfwertiges N-Atom miteinander verbunden (Hydrazinchlorhydrat usw.) und diese Substanzen sind im Gegensatz zu den $\overset{V}{N}$-$\overset{V}{N}$-Derivaten recht stabil. In Analogie kann man wohl sagen, daß zwei miteinander verbundene zweiwertige Sauerstoffatome ein relativ beständiges System darstellen, desgleichen ein zwei- und ein vierwertiges. Zwei vierwertige Sauerstoffatome dagegen sind wahrscheinlich weniger stabil.

Der Mechanismus der Autoxydation ist unter diesen Annahmen folgender:

$$A + O_2 = A{=}O{=}O,$$

wo A einen oxydierbaren Körper, einen Autoxydator vorstellt.

Während Engler den Moloxyden die Konstitution

zuerteilt, haben wir hier keinen Ring, sondern die Kette $A{=}O{=}O$.

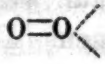
---

[1]) Rose, Pogg. Ann. 120, 1.
[2]) Collie und Tickle, Proc. Chem. Soc. 15, 148.
[3]) v. Baeyer, Ber. 33, 2495, 3390 u. f.
[4]) Walden, Ber. 34, 4185.

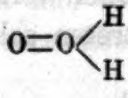
Eine chemische Verbindung, die ebenfalls aus zwei Atomen besteht, einem zwei- und einem vierwertigen, zeigt im chemischen Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem gasförmigen Sauerstoff. Es ist dies das Kohlenmonoxyd, in dem das Kohlenstoffatom neben den beiden durch den Sauerstoff gesättigten Valenzen noch eine dritte und vierte betätigen kann. Es liegt hier der Schlüssel für das Verständnis dieser beiden Gase gegen Hämoglobin, ferner gegen Kupferchlorür usw. Die Reaktionsträgheit des Kohlenmonoxyds bei tieferen Temperaturen ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das Sauerstoffatom hier auch vierwertig auftritt und der Verbindung die Konstitution C≡O zukommt. Die dritte und vierte Valenz sind indessen nur relativ schwach und verschwinden schon durch Temperaturerhöhung, weshalb das Kohlenmonoxyd dann ein kräftiges Reduktionsmittel ist.

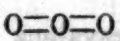
Welche Vorteile bietet nun die Annahme, daß im Sauerstoffmolekül sich ein Atom vierwertig betätigen kann, vor der Englerschen?

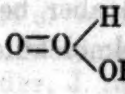
Das läßt sich vielleicht am besten ersehen, wenn man einige Derivate des ungesättigten Systems

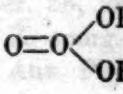


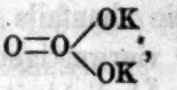
betrachtet. Die beiden freien Valenzen lassen sich durch die Valenzen irgend welcher andern Atome sättigen, durch Wasserstoff, durch Sauerstoff, durch Hydroxylgruppen, durch Schwefel, Kohlenstoff usw. Es leitet sich demnach vom gasförmigen Sauerstoffmolekül eine ganze Reihe von Verbindungen ab.

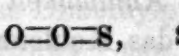
 Wasserstoffsuperoxyd,

 Ozon,

 Wasserstofftrioxyd,

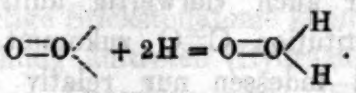
 Ozonsäure,


Kaliumtetroxyd.

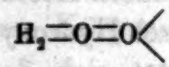

Schwefeldioxyd

usw.

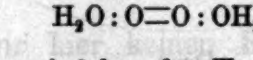
Daß dem Wasserstoffsuperoxyd nicht die Formel HO.OH zukommt, wurde oben schon erwähnt. Denn diese Verbindung entsteht durch Reduktion molekularen Sauerstoffs durch atomaren Wasserstoff nach der Gleichung



Der atomare Wasserstoff kann an der Kathode durch Entladung von Wasserstoffionen entstehen, oder aus dem Wasserstoffmolekül infolge Dissoziation durch Hitze (Wasserstoffflamme) oder durch Einwirkung reduzierender Substanzen auf Wasser (Kobaltcyanür) usw. Die von Brühl vorgeschlagene Formel HO≡OH ist von der üblichen wohl als kaum verschieden zu betrachten und erklärt nicht die reduzierende Wirkung der Verbindung, auf welche wir weiter unten ausführlicher zu sprechen kommen. Die von Kingzett[1]) vorgeschlagene und von Bach[2]) vertretene Konstitutionsformel mit zwei tetravalenten Sauerstoffatomen



hat weniger für sich, wie die Analogie mit den verschiedenen Stickstoffatomen zeigt. Sie würde ferner verlangen, daß das Wasserstoffsuperoxyd bimolekular auftreten sollte,



genau wie das Wasser infolge der Tetravalenz des Sauerstoffes bimolekular ist, $H_2O{=}OH_2$. Während aber beim Wasser von Thomsen und von Raoult Doppelmoleküle nachgewiesen

---

[1]) Kingzett, Chem. News 46, 141.

[2]) Bach, Ber. 33, 3117.

werden konnten, tritt das Superoxyd nur monomolekular auf, wie die Molekulargewichtsbestimmungen von Carrara[1]) und von Orendorff und White[2]) zeigen.

Das flüssige Wasser muß als ein Gemisch von bi- und monomolekularen H_2O-molekülen betrachtet werden. Es liegt ein Gleichgewicht vor:

$$H_2O{=}OH_2 \rightleftarrows 2H_2O\langle .$$

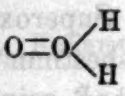
Durch die Annahme eines derartigen Gleichgewichtes, das natürlich von der Temperatur usw. abhängt, haben Röntgen[3]) u. a. die merkwürdigen Erscheinungen des Dichtemaximums des flüssigen Wassers und seine Verschiebungen in Salzlösungen zu erklären gesucht. Auf die ungesättigten monomolekularen Wassermoleküle haben dann v. Schröder[4]) und Brühl[5]) die Fähigkeit des Wassers, als Krystallwasser zu fungieren, ferner die Jonisierungsfähigkeit, die hohe Dielektrizitätskonstante zurückführen wollen.

Bringt man die Jonisierungsfähigkeit und die Höhe der Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels mit dem Vorhandensein von „freien" Valenzen in Verbindung, wie es Brühl, Walden[6]) u. a. tun, dann muß auch das Wasserstoffsuperoxyd ein gutes Jonisierungsmittel sein. Diese Voraussage Brühls ist von Calvert[7]) bestätigt worden, denn die Dielektrizitätskonstante dieser Verbindung ist 92,8°. Zugleich ergab sich hierbei, daß das Wasserstoffsuperoxyd fast frei von elektrischer Absorption ist, so daß es keine Hydroxylgruppen enthält und vor allem nicht als Dihydroxyl aufgefaßt werden darf.

Wir wollen nun sehen, ob sich auch das chemische Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds aus der neuen Formel

---

[1]) Carrara, R. Accademia dei Lincei [5] 1, II, 19.
[2]) Orendorff u. White, Z. phys. Chem. 6, 363.
[3]) Röntgen, Wied. Ann. 45, 91.
[4]) v. Schröder, J. russ. phys. chem. Ges. 26, 50.
[5]) Brühl, Ber. 28, 2866.
[6]) Walden, Z. anorg. Chem. 25, 209.
[7]) Calvert, Ann. Phys. 1, 483.



erklären läßt. Die Valenzen eines Atoms sind durchaus nicht immer identisch und gleich stark. So sind z. B. im Phosphorpentachlorid zwei Valenzen des Phosphoratoms schwächer als die drei übrigen, wie die Dissoziation

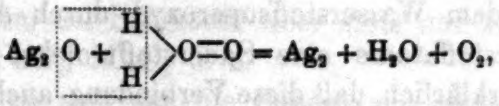
$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

beweist. Auch beim vierwertigen Sauerstoffatom müssen wir nun annehmen, daß ein Unterschied zwischen den ersten beiden Valenzen und der dritten und vierten vorhanden ist. Im allgemeinen scheint hier das zweiwertige Sauerstoffatom bedeutend fester an das vierwertige gebunden zu sein, als die beiden Wasserstoffatome. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch gelegentlich der umgekehrte Fall vorkommt. Ein solches Isomeres müßte also sein zweiwertiges Sauerstoffatom leichter abspalten als die Wasserstoffatome, es müßte oxydierend wirken. Möglicherweise hat Bose[1]) diese im übrigen sehr hypothetische Verbindung bei der Untersuchung der Knallgaskette angetroffen. Im allgemeinen jedoch ist der Wasserstoff im Wasserstoffsuperoxyd weniger fest gebunden, und Spring[2]) hat auf Grund einer Vergleichung der physikalischen Eigenschaften von H_2O und H_2O_2 die Ansicht geäußert, daß der Sauerstoff seine charakteristischen Eigenschaften im Wasserstoffsuperoxyd weniger eingebüßt habe als im Wasser, daß das Wasserstoffsuperoxyd eher wie eine molekulare Verbindung von O_2 und H_2 zu betrachten sei. Diese Ansicht stimmt also auch mit der Folgerung aus unserer Formel, daß der Wasstoff schwächer gebunden sei, als das zweite Sauerstoffatom.

Das Wasserstoffsuperoxyd spaltet also primär Wasserstoff ab, es ist ein Reduktionsmittel, und zwar ein ziemlich kräftiges. Silberoxyd wird bekanntlich glatt zu metallischem Silber reduziert,

---

[1]) Bose, Z. phys. Chem. 38, 27.
[2]) Spring, Z. anorg. Chem. 8, 423.



während gasförmiger Sauerstoff entweicht. Ebenso werden gewisse Superoxyde zu Oxyden reduziert.

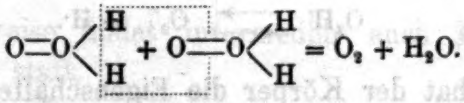
$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2.$$

Selbst die Permanganate werden durch den Wasserstoff des Wasserstoffsuperoxyd glatt reduziert.

$$2HMnO_4 + 5H_2O_2 = 2MnO + 6H_2O + 5O_2.$$

Brom wird zu Bromwasserstoff reduziert.

Es kann sogar vorkommen, daß der reaktive Wasserstoff eines Wasserstoffsuperoxydmoleküls auf das zweiwertige Sauerstoffatom eines andern einwirkt. Dies geht bekanntlich unter dem Einfluß eines Reaktionsbeschleunigers, eines Katalysators, sehr schnell vor sich.



Taucht man ein platiniertes Platinblech in eine Wasserstoffsuperoxydlösung, so entwickelt sich energisch Sauerstoff.

Daß das Wasserstoffsuperoxyd ein Reduktionsmittel ist, zeigt auch sein elektrochemisches Verhalten. Denn nach Haber[1]) wird die entsprechende Elektrode mit abnehmender Wasserstoffsuperoxydkonzentration positiver, ihr Wert nähert sich dem Sauerstoffpotential, während mit steigender Konzentration die Elektrode negativer wird und sich dem Wasserstoffpotential nähert.

Die Ansicht Manchots[2]), daß das Wasserstoffsuperoxyd „nur Oxydationsmittel" sei, scheint der älteren Ansicht gegenüber, welche diese Verbindung als ein Reduktionsmittel betrachtete, wohl kaum mehr berechtigt zu sein. Sicherlich spricht mehr zu Gunsten der Annahme, daß der Körper in erster Linie reduzierend wirkt.

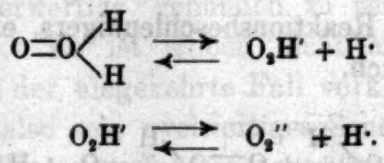
---

[1]) Haber, Z. Elch. 7, 442.
[2]) Manchot, Ann. Chem. 325, 98.

Da aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch Abspalten der beiden Wasserstoffatome eine Sauerstoffmolekel frei wird, so ist es leicht erklärlich, daß diese Verbindung auch oxydierende Eigenschaften besitzt, die jedoch erst in zweiter Linie zur Geltung kommen und dann die reduzierenden überdecken können.

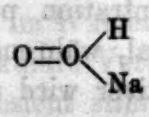
Es hat sich also bisher ergeben, daß das Wasserstoffsuperoxyd durch Reduktion von molekularem Sauerstoff entstanden ist, durch Anlagerung atomaren Wasserstoffes, nicht etwa durch Oxydation von Wasser. Daher ist diese Verbindung auch ein starkes Reduktionsmittel.

Das Wasserstoffsuperoxyd kann aber auch noch in anderer Weise reagieren. Nach Bredig[1]) vermag es in Lösung Wasserstoffion abzuspalten.



$$O_2H' \rightleftharpoons O_2'' + H'.$$

Demnach hat der Körper die Eigenschaften einer Säure, wenn auch nur einer sehr schwachen, ebenso wie das Wasser. Das Wasserstoffsuperoxyd muß demnach auch Salze bilden können. Ersetzen wir ein Wasserstoffatom durch Metall, so resultieren saure Salze. Das saure Natriumsalz z. B. hat Tafel[2]) isoliert. Brühl gibt ihm die Formel NaO:OH, während wir ihm die Konstitution



zuerteilen. Dafür, daß beide Wasserstoffatome durch Metall ersetzt werden können, liegt in den echten Superoxyden eine ganze Reihe von Beispielen vor. Es sei nur an K_2O_2, Rb_2O_2, BaO_2 usw. erinnert. Diesen echten Superoxyden kommt also die Konstitution O=O=Me zu. Dadurch unterscheiden sie sich ganz charakteristisch und eindeutig von der andern Gruppe der Superoxyde, in denen die betreffenden Metalle z. B. vier-

[1]) Bredig, Z. phys. Chem. 31, 294.
[2]) Tafel, Ber. 27, 2297.

wertig reagieren, der Sauerstoff aber stets nur zweiwertig auftritt, wie im PbO_2, MnO_2 u. a.

Wie werden sich nun die Superoxyde gegen Säuren verhalten? Die zweite Gruppe kann hierbei primär niemals Wasserstoffsuperoxyd ergeben, sondern nur Wasser und ein Salz eines höherwertigen Metalles ($MnCl_4$, $PbCl_4$), das dann eventuell zerfällt ($MnCl_2 + Cl_2$). Anders ist es bei den echten Superoxyden. Hier handelt es sich darum, ob die Bindungen zwischen den beiden Sauerstoffatomen oder zwischen Metall und Sauerstoff gesprengt werden. Das Resultat wird wahrscheinlich von den Versuchsbedingungen abhängen. Im allgemeinen entsteht aber Wasserstoffsuperoxyd nach der Reaktionsgleichung

$$Ba{=}O{=}O + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Das Wasserstoffsuperoxyd vermag nun auch mit Salzsäure zu reagieren nach der Gleichung

$$O_2'' + 2H^{\cdot} + 2H^{\cdot} + 2Cl' = 2H^{\cdot} + 2OH' + 2Cl = 2H_2O + Cl_2.$$

Möglicherweise findet intermediär auch Bildung unterchloriger Säure statt.

$$H_2O_2 + HCl = H_2O + HOCl.$$

Diese Reaktion wäre mit einer Wärmetönung von 58 Joule verbunden, wie sich leicht aus den thermochemischen Zersetzungsgleichungen des Wasserstoffsuperoxyds und der unterchlorigen Säure ergibt. Die so entstandene unterchlorige Säure reagiert dann mit überschüssiger Salzsäure unter Bildung von Chlor weiter. Wie die Praxis lehrt, findet Chlorentwickelung aus Salzsäure nur bei großer Wasserstoffsuperoxydkonzentration statt. Da sich bei der Einwirkung von Säuren, speziell Salzsäure, auf die echten Superoxyde nun primär H_2O_2 bildet, so ist es erklärlich, warum nur bei Anwendung größerer Mengen dieser Moloxyde Chlor frei wird.

Der charakteristische Unterschied der beiden Gruppen der Superoxyde besteht also darin, daß nur die echten Superoxyde, die Moloxyde, primär Wasserstoffsuperoxyd entwickeln können. Beide Gruppen vermögen aus Salzsäure unter gewissen Bedingungen Chlor zu entwickeln; während dies die unechten Superoxyde aber direkt tun, geht bei den Moloxyden die Bildung konzentrierten Wasserstoffsuperoxyds voraus.

Die echten Superoxyde sind also Salze des Wasserstoffsuperoxyds und sind, wie dieses selbst, die bei der Autoxydation primär entstehenden Moloxyde. Derartige Moloxyde (Primäroxyde) sind in größerer Zahl nachgewiesen oder als intermediär auftretend sehr wahrscheinlich gemacht worden. Die Konstitution dieser Verbindungen ist nach dem vorhergehenden

$$Me{=}O{=}O.$$

Auf Grund dieser Formel schreibe ich dem von Manchot[1]) bei der Autoxydation von Ferroverbindungen nachgewiesenen Moloxyde nicht die Formel FeO_2 mit tetravalentem Eisen zu. Vielmehr verläuft die erste Phase der Autoxydation von Ferroverbindungen (und auch von Chromoverbindungen) nach der Gleichung

$$2FeO + O_2 = \begin{matrix} Fe{=}O \\ \\ Fe{=}O \end{matrix}\!\!>O{=}O = Fe_2O_4.$$

Die Ferroverbindung geht also direkt in die Ferriverbindung über.

Von Wichtigkeit ist, daß auch die Autoxydation der Cerosalze sich der Englerschen Hypothese und daher auch unserer fügt. Es bildet sich hierbei durchaus nicht, wie Manchot annimmt und E. Baur[2]) nachgewiesen zu haben glaubte, ein Oxyd oder ein Salz des hexavalenten Cers. Vielmehr verläuft die erste Phase der Ceroautoxydation folgendermaßen:

$$2Ce_2O_3 + O_2 = \begin{matrix} O_3Ce_2 \\ \\ O_3Ce_2 \end{matrix}\!\!>O{=}O.$$

Das dreiwertige Cer geht also direkt in das vierwertige über.

Für die Autoxydationen trifft demnach die Manchotsche allgemeine Oxydationstheorie durchaus nicht immer zu, nach welcher sich aus der reagierenden Oxydationsstufe das primäre Peroxyd mit Überschlagung der Zwischenstufen bildet.

---

[1]) Manchot, Z. anorg. Ch. 27, 404.
[2]) Baur, Ber. 37, 795.

$$\overset{II}{M} \longrightarrow \overset{IV}{M} \longrightarrow \overset{III}{M}$$

oder

$$\overset{III}{M} \longrightarrow \overset{VI}{M} \longrightarrow \overset{IV}{M}$$

usw.

Es entspricht der Ostwaldschen Regel meiner Meinung nach auch mehr, wenn das Ferrosalz in eine labile Verbindung der nächstliegenden Oxydationsstufe (Ferrisuperoxyd) übergeht, als wenn es diese nach Manchot und Baur umgeht, nur weil das tetravalente Eisen eine entferntere labile Oxydationsstufe sein würde. Wir können also sicher annehmen, daß ein Metall, sei es als solches oder als Salz, bei der Autoxydation direkt in die nächst höhere Oxydationsstufe übergeht. Wahrscheinlich wird dies auch bei den Oxydationen durch Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd und ähnliche Oxydationsmittel der Fall sein.

Was nun den Zerfall und den Reaktionsmechanismus der Moloxyde anbetrifft, so gilt das von den echten Superoxyden gesagte. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, ob die Bindungen zwischen den beiden Sauerstoffatomen oder zwischen Metall und Sauerstoff gesprengt werden. Im trockenen Zustande zerfallen die Moloxyde in Oxyd und Sauerstoff, besonders bei höherer Temperatur. Beim Baryumsuperoxyd scheint dies ein umkehrbarer Dissoziationsvorgang zu sein.

$$Ba{=}O{=}O \rightleftharpoons BaO + O.$$

Durch Konzentrationssteigerung des Sauerstoffes, durch Druckvermehrung geht der Vorgang von rechts nach links vor sich, durch Temperaturerhöhung wird umgekehrt die Dissoziation vermehrt.

In wässerigen Lösungen hängt der Endzustand hauptsächlich von der Individualität des Metalles ab. Wir müssen annehmen, daß auch die unlöslichen Moloxyde dissoziiert sind, wenn auch, wie das Wasser, nur ganz minimal. Es liegt also das System vor

$$Me'' + O_2'' + 2H' + 2OH'.$$

Ist das Löslichkeitsprodukt des Moloxydes sehr klein, so wird dieses ausfallen (Bariumsuperoxyd). Hat andrerseits das

Metallhydroxyd nur geringe Löslichkeit, so fällt dieses aus (Zinkhydroxyd). Sind schließlich beide löslich, so wird ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasser, Wasserstoffsuperoxyd, Metallhydroxyd und Moloxyd resultieren, wie z. B. bei der Auflösung von Natriumsuperoxyd in Wasser.

Damit wollen wir das Wasserstoffsuperoxyd und seine Salze, die Moloxyde, verlassen, um zu dem Oxydationsprodukt des molekularen Sauerstoffes überzugehen, zu dem Ozon, welchem wir die Konstitution O=O=O zuschreiben. Das Ozon bildet sich demnach durch Anlagerung atomaren Sauerstoffes an molekularen.

$$O{=}O\langle + O = O_3.$$

Der atomare Sauerstoff kann nun auf die verschiedensten Weisen entstehen. Wir können molekularen Sauerstoff durch physikalische Mittel spalten, durch elektrische Entladungen, durch hohe Temperaturen, durch Becquerelstrahlen (Jonisierung und Leitfähigkeit der Luft!). Bei allen diesen Vorgängen muß sich daher auch Ozon bilden, genau so, wie aus atomarem Wasserstoff und molekularem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Auch bei chemischen Reaktionen vermag atomarer Sauerstoff zu entstehen.

$$H_2O + Fl_2 = 2HFl + O.$$

Gewisse Moloxyde zerfallen, wie oben erwähnt wurde, in Oxyd und atomaren Sauerstoff.

$$\begin{aligned} PbO_2 &= PbO + O \\ Ag_2O_2 &= Ag_2O + O \\ H_2O_2 &= H_2O + O. \end{aligned}$$

Die so resultierenden Sauerstoffatome sind natürlich nur kurze Zeit beständig und vereinigen sich zu Sauerstoffmolekülen, die mit überschüssigem atomarem Sauerstoff zu Ozon zusammentreten. Die Ozonausbeuten sind jedoch nur gering.

Von großem Interesse ist die Entstehung von Ozon bei der Autoxydation von Phosphor. Nach Untersuchungen, welche

Ewan[1]) über die Geschwindigkeit dieser Autoxydation angestellt hat, scheint hier nicht ein Molekül Sauerstoff in Aktion zu treten, sondern nur ein halbes, sei es als Atom, oder als Jon (van't Hoff). Phosphor scheint Eigenschaften zu besitzen, durch welche die Luft, speziell der Sauerstoff, ionisiert wird, wodurch dann die Leitfähigkeit ebenso wie bei der Einwirkung von Becquerelstrahlen steigt. Es wäre also denkbar, daß nicht die Sauerstoffmoleküle, sondern deren Spaltungsstücke auf den Phosphor einwirken. Ein Teil dieser Spaltungsstücke, mögen es Sauerstoffatome oder Jonen sein, reagiert nebenbei mit molekularem Sauerstoff unter Bildung geringer Mengen von Ozon.

Eine schon recht häufig untersuchte Erscheinung ist die Phosphoreszenz des langsam verbrennenden Phosphors, die von Temperatur und Druck abhängt, und zwar so, daß zu einer jeden Temperatur ein bestimmter Druck gehört, über welchem kein Leuchten mehr stattfindet. Ein gleiches Leuchten zeigen nun auch Ozon und Ozonwasser (jedoch nicht immer), und Schuller führt diese Phosphoreszenz auf den Zerfall des Ozons zurück. Möglicherweise ist die Phosphoreszenz des Phosphors auf den Zerfall des vorher entstandenen Ozons zurückzuführen. Man kann annehmen, daß bei höheren Drucken, wo keine Phosphoreszenz stattfindet, das Ozon direkt mit dem Phosphor reagiert, daß aber bei niedrigeren Drucken erst ein Zerfall des Ozons unter Leuchten stattfindet. Immerhin ist diese merkwürdige Erscheinung doch nur schwierig und mit gewissen Annahmen zu erklären.

Wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, stehen die verschiedenen Bildungsweisen des Ozons mit der Formel O=O=O völlig im Einklang. Wie früher einmal A. Wolkowicz[2]) gezeigt hat, hat diese Formel auch vieles auf Grund des periodischen Gesetzes für sich. Es kann als eine dem Schwefeldioxyd vollständig analoge Verbindung betrachtet werden, sowohl chemisch wie auch physikalisch ähnlich. SO_2

---

[1]) Ewan, Z. phys. Chem. 16, 330.
[2]) Wolkowicz, Z. anorg. Chem. 5, 264.

und O_3 sind Gase von eigentümlichem Geruch, der in sehr verdünntem Zustande sogar verwechselt werden kann. Ozon ist in Wasser nur mäßig löslich, während SO_2, dem höhern Atomgewichte des Schwefels entsprechend, mehr löslich ist, aber ebenso leicht durch Temperaturerhöhung ausgetrieben werden kann. Sowohl Ozon wie Schwefeldioxyd besitzen bleichende, entfärbende Eigenschaften und haben Säurecharakter, denn vor dem Entfärben von blauem Lackmuspapier durch Ozonwasser tritt eine allerdings undeutliche Rotfärbung auf. Beide Verbindungen werden durch Erhitzen erhalten, SO_2 durch Verbrennung von S, O_3 bei der Verbrennung in Sauerstoff. Sowohl die Säure des Schwefeldioxyds, H_2SO_3, wie auch die des Ozons, H_2OO_3, sind noch nicht isoliert, wohl aber sind von beiden Salze bekannt, z. B. Kaliumoxygenit K_2O_4, das also dem Kaliumsulfit K_2SO_3 entspricht und wie dieses reduzierende Eigenschaften besitzt. Aus diesem so außerordentlich ähnlichem Verhalten darf nun wohl der Schluß gezogen werden, daß beide Verbindungen analoge Konstitution besitzen:

$$O{=}O{=}O \qquad O{=}S{=}O.$$

Wir wollen nun versuchen, das chemische Verhalten des Ozons im Vergleich zu dem des Wasserstoffsuperoxyds aus dieser Formel herzuleiten. Das Wasserstoffsuperoxyd hatte sich als das Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ergeben; das Ozon ist demnach das Oxydationsprodukt. Es ist vorauszusehen, daß hier die beiden zweiwertigen Sauerstoffatome schwächer gebunden sind als im Sauerstoffmolekül, so daß ein Atom relativ leicht abgespalten wird. Es ist derselbe Fall wie beim Phosphortri- und pentachlorid. Im letzteren reagieren das vierte und fünfte Chloratom leichter als die übrigen. Das Ozon ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel im Gegensatze zu dem reduzierenden Wasserstoffsuperoxyd.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Silber.

$$O_3 + Ag_2 = Ag_2O + O_2$$
$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + 2H_2O.$$

Durch Ozon wird das Silber in das Oxyd verwandelt,

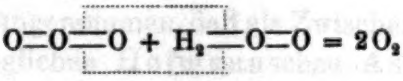
durch Wasserstoffsuperoxyd aber wieder zu metallischem Silber reduziert.

Auch das Verhalten beider Stoffe gegen Jodkalium läßt sich nun erklären. Ozon macht Jod sofort frei.

$$O_3 + 2JK + H_2O = O_2 + J_2 + 2KOH.$$

Wasserstoffsuperoxyd andrerseits reagiert überhaupt nicht auf Jodkalium. Da sich aber allmählich Sauerstoff entwickelt, so wirkt dieser dann nach und nach ein, ebenso wie gewöhnlicher Luftsauerstoff eine allmähliche Jodabscheidung hervorruft. Da der Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd aber unter höherem Drucke steht, eine höhere Konzentration besitzt, so geht die Zersetzung etwas schneller als an der Luft vor sich, immerhin aber bedeutend langsamer als durch Ozon.

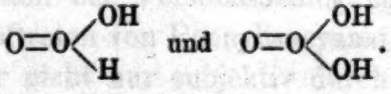
Wir können auf Grund unserer Formeln auch eine häufig erörterte Frage erledigen. Bildet Ozon mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd? Befinden sich Ozon und Wasserstoffsuperoxyd neben einander, in Lösung, so reagieren sie auf einander, indem das Ozon reduziert, resp. das Superoxyd oxydiert wird.



$$O{=}O{=}O + H_2{=}O{-}O = 2O_2 + H_2O.$$

Es kann also wohl jeder Stoff für sich allein in Lösung bestehen, aber nicht beide nebeneinander.

Bisher waren die beiden disponiblen Valenzen im Sauerstoffmolekül durch Wasserstoff und durch Sauerstoff gesättigt worden. Es können aber auch andere Gruppen dorthin treten, z. B. die Hydroxylgruppen. Es ergeben sich dadurch die Verbindungen



$$O{=}O\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \quad \text{und} \quad O{=}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Dem ersten Körper entspricht das höhere Wasserstoffsuperoxyd H_2O_3, auf welches Berthelot[1]) und neuerdings

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 21, 176.

Bach[1]) hingewiesen haben. Der zweite Körper ist die schon erwähnte Ozonsäure H_2O_4, deren Existenz von Bach wahrscheinlich gemacht worden ist. Das Kaliumsalz der Ozonsäure ist das Kaliumoxygenit K_2O_4.

Damit glaube ich gezeigt zu haben, daß meine Theorie des Reaktionsmechanismus des gasförmigen Sauerstoffes die Erscheinungen der Autoxydation ungezwungen erklären kann, und ferner das chemische Verhalten der hierbei entstehenden Stoffe (Wasserstoffsuperoxyd, Moloxyde, Ozon) auf Grund der angegebenen Konstitutionsformeln zu begründen imstande ist. Wesentlich neues ist darin nicht enthalten, denn meine Theorie ist nur eine Erweiterung, oder besser, eine Änderung der Englerschen Autoxydationstheorie.

---

[1]) Bach, Ber. 33, 1516.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

56. Beitrag zur Kenntnis der Hofmannschen Reaktion;

von

E. Mohr.

Vor einiger Zeit haben Graebe und Rostovzeff[1]) die Umwandlung des Benzoylchloramids $C_6H_5.CO.NHCl$ in Diphenylharnstoff bezw. Anilin untersucht. Der Vorgang ist unter Berücksichtigung einer von Hantzsch herrührenden Korrektur[2]) in seiner ersten Phase folgendermaßen zu formulieren:

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} C_6H_5.C.ONa \\ \| \\ Cl.N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Cl.C.ONa \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

Über die weitere Umwandlung des hypothetischen Zwischenproduktes II sagen Graebe und Rostovzeff: „Es wird .... noch häufig angenommen, daß als Zwischenprodukt, entsprechend der ursprünglichen Hofmannschen Ansicht, sich Isophenylcyanat bilde. Wir haben nun in dieser Richtung Versuche angestellt und halten auf Grund derselben diese Annahme weder als notwendig noch als wahrscheinlich."

Bei einigen Versuchen über die Umwandlungen der Dibenzhydroxamsäure, welche eine weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen Umsetzungen des Benzoylchloramids zeigen, fiel mir ein häufig recht kräftiger Phenylisocyanatgeruch auf.[3]) Daher habe ich die Graebe-Rostovzeffschen Versuche unter geeigneter Variation der Versuchsbedingungen wiederholt und auch hier das Auftreten von Phenylisocyanat sicher nachweisen können und zwar nicht nur subjektiv durch den Geruch, sondern auch objektiv durch Abdestillieren mit Wasserdampf.

---

[1]) Ber. 35, 2747 (1902).
[2]) Ber. 35, 3579 (1902).
[3]) Dies. Journ. [2] 71, 138 (1905).
[4]) Ber. 15, 411, 754 (1882].

Bekanntlich hat A. W. Hofmann[1]) bei ganz ähnlichen Prozessen, nämlich bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf Acetamid oder Propionamid in wäßriger Lösung, das Auftreten von Isocyansäureestern während eines gewissen Stadiums des Prozesses am stechenden Geruch erkannt.

Theoretische Betrachtungen möchte ich an diese Versuche erst dann knüpfen, wenn eine andere Versuchsreihe über die Einwirkung von kalter, wäßriger Alkalilauge auf Phenylisocyanat zum Abschluß gekommen ist.

Benzoylchloramid, $C_6H_5.CO.NHCl = 155{,}54$.

Darstellung im wesentlichen nach Graebe und Rostovzeff.[2]) Infolge eines Versehens wurde etwas mehr Alkali angewandt, als die Vorschrift angibt (2,50 statt 2,25 Mol. Alkali auf 2 Atome Chlor). Das rohe Benzoylchloramid war meist ziemlich intensiv dunkelgrau oder blaugrau gefärbt; der Schmelzpunkt lag zwischen 92° und 106°, die Ausbeute betrug meist 69—71% der theoretischen. Da beim Umkristallisieren aus Wasser leicht etwas Zersetzung eintritt, wurde nach einer anderen Reinigungsmethode gesucht. Umkristallisieren aus siedendem Benzol eventuell unter Zusatz von Tierkohle gibt manchmal, aber nicht immer, gute Resultate. Einen Teil der färbenden Verunreinigungen wird man vielleicht durch fraktioniertes Ausfällen beseitigen können; es wurde nämlich gelegentlich beobachtet, daß beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Benzoylchloramidlösung zunächst eine geringe Menge einer sehr dunkel gefärbten Substanz ausfiel, beim stärkeren Ansäuern hingegen fast weißes Benzoylchloramid. Ausfällen mit Kohlendioxyd, oder mit Natriumacetat und Essigsäure, statt mit Essigsäure allein, liefert anscheinend kein wesentlich reineres Produkt. Als bequem und zuverlässig hat sich folgende Reinigungsmethode bewährt: man löst das Rohprodukt in eiskalter, ein- bis zweifach normaler Alkalilauge (100—110% der theoretischen Menge) möglichst schnell auf, filtriert die meist dunkelgefärbte Lösung und fällt das Chloramid aus dem Filtrat durch Ansäuern mit möglichst kalter, verdünnter Essig-

[1]) Ber. 15, 411, 754 (1882).
[2]) Ber. 35, 2750 (1902).

säure schnell wieder aus. Das so gereinigte Benzoylchloramid ist im trockenen Zustande nur noch schwach (hellgrau) gefärbt und schmilzt bei 113° (unkorr.). In Alkalilauge löst es sich mit brauner Farbe. Diese Reinigung verursacht im allgemeinen keine großen Verluste: aus 100 M-M[1]) Benzamid erhält man bis zu 70 M-M gereinigtes Benzoylchloramid. Für die meisten der später beschriebenen Versuche wurde derartig gereinigtes Material verwendet.

0,2742 g Substanz gaben 22,20 ccm N bei 20,0° und 749,1 mm.

	Berechnet für C_7H_6ONCl:	Gefunden:
N	9,0	9,1 %.

Zur Halogenbestimmung wurde die abgewogene Substanzmenge in 20 ccm wäßrigem Ammoniak und 30 ccm Wasser gelöst, dann wurde die Lösung 5 Minuten gekocht, darauf mit 4 ccm normaler Silbernitratlösung versetzt und mit verdünnter, chlorfreier Salpetersäure angesäuert. Da die wäßrige Lösung Anilin enthält, muß die Salpetersäure vorher möglichst von salpetriger Säure befreit werden, da sonst o-Nitrophenol (kenntlich am Geruch) und andere organische Substanzen entstehen, die die weitere Reinigung des Chlorsilbers, wenn auch nicht sehr, so doch ganz unnötig erschweren. Das in dieser Weise ausgefällte Chlorsilber wurde auf einem Filter gesammelt, mit heißem Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schließlich wieder mit Wasser ausgewaschen. Nachdem so die in Alkohol und Wasser leicht löslichen organischen Verunreinigungen entfernt waren, wurde das Chlorsilber auf dem Filter mit Ammoniak gelöst und aus der Lösung wiederum mit chlorfreier Salpetersäure ausgefällt. Das jetzt rein weiße Chlorsilber wurde im Goochtiegel gesammelt und gewogen.

1. 0,3095 g Substanz gaben 0,2813 g AgCl.
2. 0,2887 g Substanz gaben 0,2651 g AgCl.
3. 0,3304 g Substanz gaben 0,2998 g AgCl.
4. 0,3292 g Substanz gaben 0,2987 g AgCl.

	Berechnet für C_7H_6ONCl:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
Cl	22,79	22,47	22,70	22,44	22,44 %,

(d. i. 98,5—99,6 % der theoretischen Menge).

[1]) M-M = Milligrammolekulargewicht.

Das Analysenmaterial entstammte zwei Substanzproben, die nach demselben Verfahren zu verschiedenen Zeiten aus verschiedenen Benzamidproben dargestellt worden waren.

Diese Analysen sind die Endglieder einer längeren Kette von Versuchen, deren Zweck die Auffindung einer bequemen Halogenbetimmungsmethode war. Hoogewerf und van Dorp[1]) haben das Brom der Bromamide jodometrisch in der Weise bestimmt, daß die abgewogene Menge des Bromamids in Alkalilauge aufgelöst und darauf Jodkalium und Säure zugegeben wurde. Hierbei wird Jod frei gemacht, welches mit Thiosulfat maßanalytisch bestimmt werden kann; zwei Atome Jod entsprechen einem Molekül Bromamid:

$$R.CO.NHBr + 2HJ = R.CO.NH_2 + HBr + 2J.$$

Ähnlich verfuhren Hantzsch und Dollfus beim Acetylchloramid und Phenylacetylbromamid.[2])

Ich habe noch kein Verfahren ausfindig machen können, mittels dessen man diese bequeme Methode auf das Benzoylchloramid[3]) übertragen kann. Trotz mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration der Lösungen usw.) schwankten die Versuchsergebnisse regellos innerhalb weiter Grenzen (55 und 84 % der theoretischen Menge). Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde die abgewogene Menge Benzoylchloramid ohne Alkalizusatz in Jodkaliumlösung eingetragen; das nach kurzer Zeit in Freiheit gesetzte Jod wurde mit einer gerade ausreichenden Menge Thiosulfat beseitigt und dann wurde durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure geprüft, ob noch Chloramid in der Lösung enthalten war. Wenn hierbei wiederum Jod in Freiheit gesetzt wurde, so wurde in derselben Weise weiter verfahren, bis ein Tropfen Salzsäure kein Jod mehr in Freiheit setzte. Bei einer vorläufigen Versuchsreihe wurden bei 5 Titrationen 94,0 bis 94,6 % der theoretischen Jodmenge gefunden; 7 spätere, mit reinerem Material ausgeführte Bestimmungen zeigten viel größere Differenzen (niedrigster Wert: 89,4 %; höchster: 95,2 %); eine dritte

---

[1]) Rec. trav. chim. 6, 379 (1887); 8, 179 (1889).

[2]) Ber. 35, 253 ff. (1902).

[3]) Ähnlichen Schwierigkeiten begegneten Hantzsch und Dollfus beim Benzoylbromamid; Ber. 35, 255 (1902).

Versuchsreihe lieferte 89,5 und 91,3 % der theoretischen Jodmenge. Die Übereinstimmung ist also noch sehr mangelhaft. Neben der Reduktion des Chloramids zu Benzamid verlaufen offenbar andere Reaktionen, die sich auch gelegentlich durch gewisse Störungen bei den Titrationen verraten (geringe Harzabscheidung, auffällig langsame und langandauernde Jodabscheidung usw.). Daher wurden nun gewichtsanalytische Chlorsilberbestimmungen ausgeführt. In heißer, verdünnt salpetersaurer Lösung fällt Silbernitrat das Chlor nur sehr langsam und anscheinend auch nur unvollständig als Chlorsilber aus. Arbeitet man ohne Zusatz von Salpetersäure, so entsteht sofort Chlorsilber und Phenylisocyanatgeruch macht sich bemerkbar; man muß daher das Chlorsilber so reinigen, wie es auf Seite 299 beschrieben ist; die Analysenresultate schwanken auch hier innerhalb weiter Grenzen (51 bis 99 % der theoretischen Menge); dagegen scheint bei der oben beschriebenen Bestimmungsmethode (in ammoniakalischer Lösung) die Gesamtmenge des Chlors glatt in Chlorsilber übergeführt zu werden.

Da das hier beschriebene Benzoylchloramid noch hellgrau und nicht rein weiß gefärbt ist, wurde eine Probe derselben wiederum in verdünnter, eiskalter Kalilauge gelöst, filtriert und unter Kühlung sofort mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt. Man erhält es so als ein fast weißes, lockeres Pulver, welches sich in kalter, verdünnter Alkalilauge fast farblos und fast völlig klar auflöst; es beginnt bei etwa 106° weich zu werden und schmilzt bei 112° bis 114° zu einer durchsichtigen, schwach braun gefärbten Flüssigkeit, in welcher bei etwa 130° eine langsame Gasentwickelung beginnt.

0,3125 g Substanz gaben 25,8 ccm N bei 18,8° und 740,4 mm.
0,2536 g Substanz gaben 0,2336 g AgCl.
0,2314 g Substanz gaben 0,2125 g AgCl.

	Berechnet für C_7H_6ONCl:	Gefunden:	
N	9,0	9,2	—
Cl	22,79	22,78	22,71 %.

Die Chlorbestimmungen wurden nach der oben beschriebenen Methode in ammoniakalischer Lösung ausgeführt. Dieses Benzoylchloramid erteilt kaltem Wasser sauere Reaktion; Lackmus wird von der wäßrigen Lösung bezw. Suspension ge-

rötet, aber nicht gebleicht[1]); wahrscheinlich ist also nicht unterchlorige Säure, sondern eine Spur von Salzsäure[2]) die Ursache der saueren Reaktion. Beim Umkristallisieren des Benzoylchloramids aus siedendem Wasser tritt leicht etwas Zersetzung ein und zwar besonders stark anscheinend immer dann, wenn die Substanz mit relativ wenig Wasser (z. B. mit der zehnfachen Menge) schnell zum Sieden erwärmt wird. Der Wasserdampf riecht unter diesen Umständen eine Zeit lang intensiv nach Phenylisocyanat. 1,00 g reines Benzoylchloramid erfordert zur klaren Lösung in der Siedehitze etwa 50 g Wasser; beim Erkalten kristallisiert 0,65 bis 0,70 g Substanz in fast weißen, glänzenden Nädelchen wieder aus. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkristallisierten Produktes liegt noch 1° bis 2° höher, als der des oben beschriebenen, wiederholt aus alkalischer Lösung ausgefällten Chloramids; auch ist die alkalische Lösung des ersteren vielleicht noch etwas weniger gefärbt, als die des letzteren; doch scheint beim Umkristallisieren aus siedend heißer wäßriger Lösung das Benzoylchloramid durch eine sehr kleine Menge einer in kalter Alkalilauge unlöslichen Substanz (wahrscheinlich Spuren von Diphenylharnstoff) verunreinigt zu werden. Das beste Reinigungsverfahren wird also wohl Umkristallisieren aus Wasser und darauffolgendes Ausfällen aus kalter, filtrierter, alkalischer Lösung mittels Essigsäure sein.

Nachweis des Phenylisocyanats bei der Zersetzung des Benzoylchloramidkaliums in warmer wäßriger Lösung.

Überläßt man die Lösung von einem Molekül Benzoylchloramid in der äquivalenten Menge etwa zweifach normaler Kalilauge sich selbst, so erwärmt sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit recht beträchtlich[3]) und riecht in diesem Stadium der Umwandlung eine Zeit lang intensiv nach Phenylisocyanat. Der hierbei sich ausscheidende Niederschlag hat, wenn man von dem oben besprochenen, nicht ganz reinen Benzoylchlor-

[1]) Vergl. Hantzsch, Ann. Chem. **296**, 87, Anm. (1897).
[2]) Hantzsch u. Dollfus, Ber. **35**, 250 u. ff. (1902).
[3]) Gräbe u. Rostovzeff, Ber. **35**, 2750 (1902).

amid ausgeht, meist gelbe bis schokoladenbraune Farbe. Um den subjektiven Nachweis des Phenylisocyanats auch objektiv sicher zu stellen, wählte ich eine Versuchsanordnung, ähnlich derjenigen, mit welcher H. Goldschmidt nachwies, daß Phenylisocyanat mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden kann.[1]) In einem 1 l-Rundkolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden war, wurde 30 ccm Wasser zum kräftigen Sieden erhitzt; durch das siedende Wasser wurde ferner ein sehr kräftiger Wasserdampfstrom geblasen. Wenn nun in den Kolben durch einen Tropftrichter schnell eine eiskalte, frisch bereitete Lösung von etwa 20 M-M Benzoylchloramid (3,11 g) in der äquivalenten Menge normaler Kalilauge eingegossen wurde, so sah man unmittelbar darauf im Kühler mit dem Wasserdampf ein farbloses Öl sich kondensieren, welches sich in wenigen Sekunden in ein Gewirr feiner, fast farbloser Nadeln verwandelte. Das aus dem Kühler abtropfende Destillat roch eine kurze Zeit intensiv nach Phenylisocyanat. Der Geruch verschwand natürlich ziemlich bald infolge Carbanilidbildung. Bei dieser Versuchsanordnung ist die Umwandlung des Benzoylchloramidkaliums natürlich in sehr kurzer Zeit vollkommen beendigt, nach meiner Schätzung in etwa 30 bis 60 Sekunden. Wurde nach Ablauf dieser Zeit der Kühler gesäubert (Durchstoßen eines Wattebauschs) und nun die Wasserdampfdestillation fortgesetzt, so kondensierte sich im Kühler reines Wasser ohne die geringste erkennbare Spur von Diphenylharnstoff. Die Phenylisocyanatmengen, die bei dieser Versuchsanordnung durch den Wasserdampfstrom in den Kühler transportiert werden, bevor Umwandlung in nichtflüchtige Substanzen eintritt, sind nicht unbeträchtlich; bei mehreren Versuchen wurden aus der Vorlage und dem Kühler 4,9 bis 5,5 % derjenigen Diphenylharnstoffmenge isoliert, welche sich nach folgender Gleichung berechnet:

$$2\,C_6H_5.C(OK):NCl + H_2O = 2\,KCl + CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2.$$

Diese Menge erscheint in Anbetracht der bekannten großen Zersetzlichkeit des Phenylisocyanats recht groß. Der so gewonnene Diphenylharnstoff war schwach rötlich gefärbt und schmolz nach dem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol

[1]) H. Goldschmidt u. Molinari, Ber. 21, 2560 (1888).

bei 234° bis 235°. Ein großer Teil des Isocyanats zersetzt sich schon vor der Verflüchtigung im Destillierkolben, und zwar unter Bildung von Diphenylharnstoff und Phenylbenzoylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.NH.CO.C_6H_5$.

Diesen unsymmetrischen Harnstoff isoliert man am einfachsten in der Weise, daß man den Kolbeninhalt filtriert, den braunen Rückstand auf dem Filter auswäscht, trocknet und dann aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Aus der erkaltenden alkoholischen Lösung kristallisiert Phenylbenzoylharnstoff in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197° bis 201° aus. Arbeitet man die alkoholische Mutterlauge weiter auf, so erhält man noch mehrere kleinere Kristallfraktionen von immer höher ansteigendem Schmelzpunkt, bis schließlich zuletzt fast reiner Diphenylharnstoff auskristallisiert. Daß der schwerer lösliche Diphenylharnstoff bei dieser Art der Aufarbeitung nach dem leichter löslichen Phenylbenzoylharnstoff sich ausscheidet, hat seinen Grund wahrscheinlich darin, daß in dem rohen Gemisch der leichter lösliche Bestandteil in größerer Menge enthalten ist.

Zur Analyse wurde eine aus Alkohol umkristallisierte Substanzprobe verwendet, die bei etwa 197° weich zu werden begann und bei 202° zu einer nur sehr schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit ohne Gasentwickelung schmolz.

0,2544 g Substanz gaben 0,6494 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.
0,1732 g Substanz gaben 18,17 ccm N bei 20,2° und 748,3 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
C	69,9	69,6 %
H	5,0	5,0 „
N	11,7	11,7 „.

Diphenylharnstoff enthält 73,5 % C, 5,7 % H und 13,2 % N.

Erwärmt man Phenylbenzoylharnstoff im trockenen Reagensglas zum Schmelzen, so ist der Geruch von Phenylisocyanat deutlich zu bemerken; eine Unterscheidung von Diphenylharnstoff ist auf diesem Wege also nicht möglich.

Betreffs der Ausbeute sei erwähnt, daß aus 7,66 g Benzoylchloramid (zirka 49 M-M) bei der oben beschriebenen Zersetzung im Dampfstrom 0,90 g Phenylbenzoylharnstoff (schneeweiße Nadeln) vom Schmelzpunkt 200° bis 201° und 0,53 g schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 195° bis 196°

isoliert wurden; das sind zusammen 5,95 M-M, also rund 24% derjenigen Menge, die sich nach dem Schema $2\ C_6H_5CONHCl = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_5 + 2\ Cl$ berechnet.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei der Versuchsanordnung von Graebe und Rostovzeff[1]) bei der Zersetzung von Benzoylchloramidkalium in wäßriger Lösung ohne Wärmezufuhr von außen gelegentlich außer Diphenylharnstoff etwas Phenylbenzoylharnstoff entsteht; denn bei der hydrolytischen Spaltung eines solchen Reaktionsproduktes habe ich einmal eine geringe Substanzmenge isoliert, die möglicherweise Benzoësäure war. Eine sichere Identifizierung war infolge Substanzmangel leider nicht möglich.

Zur Deutung der Entstehung des Phenylbenzoylharnstoffs muß man wohl annehmen, daß ein Teil des Benzoylchloramids sein Chlor gegen Wasserstoff austauscht, so daß Benzamid regeneriert wird. In zweiter Phase tritt Benzamid mit Phenylisocyanat zufolge einer lange bekannten Reaktion[2]) zu Phenylbenzoylharnstoff zusammen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Benzoylchloramid kann nur äußert geringe Benzamidmengen enthalten haben; es unterliegt meines Erachtens keinem Zweifel, daß das Benzamid, welches oben als Zwischenprodukt bei der Bildung des Phenylbenzoylharnstoffs angenommen wurde, aus Benzoylchloramid unter der Einwirkung des Wasserdampfes entstanden sein muß. Über den Verbleib des Chlors kann ich keine sichere Auskunft geben: es ist nicht ausgeschlossen, daß es in Hypochlorit und Chlorat übergeht; vielleicht verdanken die das Reaktionsprodukt braun färbenden Verunreinigungen ihre Entstehung der oxydierenden Wirkung des Chlors bezw. Hypochlorits.

Die Entstehung des Phenylbenzoylharnstoffs bei der hier beschriebenen Reaktion ist kein Novum: van Dam und Aberson[3]) haben dieselbe Beobachtung beim Benzoylbromamid gemacht und A. W. Hofmann[4]) hat schon viel früher gezeigt, daß Monobromacetamid in Berührung mit siedendem Wasser,

[1]) Ber. 35, 2750 (1902).
[2]) s. z. B. Kühn, Ber. 17, 2881 (1884).
[3]) Rec. trav. chim. 19, 330 (1900).
[4]) Ber. 15, 412 (1882).

Methylamin, Acetamid, Methylacetylharnstoff, Brom und unterbromige Säure liefert.

Auch bei diesen Versuchen über die Zersetzung des Benzoylchloramidkaliums in wäßriger Lösung wurde gelegentlich, ähnlich wie bei den analogen Versuchen mit Dibenzhydroxamsäure[1]), ein karbylaminähnlicher Geruch beobachtet.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß man mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung (Seite 303) auch aus einer wäßrigen Lösung von dibenzhydroxamsaurem Kalium Phenylisocyanat mit Wasserdampf abdestillieren[2]) und im Destillat als Carbanilid nachweisen kann. Da man zur bequemen und schnellen Auflösung von Dibenzhydroxamsäure viel verdünntere Alkalilauge (zirka 0,15-fach normal) anwenden muß, als zur Auflösung von Benzoylchloramid (zirka normal; siehe Seite 303), so verflüchtigt sich mit dem Wasserdampf aus der Dibenzhydroxamsäurelösung nur relativ wenig Phenylisocyanat (zirka 1 % der theoretischen Menge), die Hauptmenge zersetzt sich in der wäßrigen Lösung schon vor der Verflüchtigung.

Herrn Dr. A. Gert spreche ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank für fleißige und gewissenhafte Unterstützung bei dieser Arbeit aus.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 135.
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 138.

Beiträge zur Kenntnis der optisch aktiven Phenäthylamine (α-Aminoäthylbenzole);

von

J. M. Lovén.

Behufs Spaltung der racemischen Säuren in ihre optisch aktiven Komponenten war man bisher praktisch so gut wie ausschließlich auf die Darstellung möglichst gut kristallisierender Salze mit optisch aktiven, natürlichen Alkaloiden angewiesen. War mit Hülfe einer derartigen Base die eine Komponente dargestellt worden, so mußte in der Regel auf gut Glück nach einer Base, die zur Isolierung des optischen Antipoden geeignet wäre, gesucht werden.

In der Hoffnung, die beiden optisch entgegengesetzten Formen einer Base zu gewinnen, die nachher zur Spaltung racemischer Säuren Verwendung finden könnten auf ähnliche Weise, wie Marckwald[1]) die d- und l-Weinsäure zur Spaltung des a-Pipecolins verwandte, versuchte ich vor längerer Zeit, das α-Phenäthylamin (α-Aminoäthylbenzol) $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$ durch Überführung in das Bitartrat zu spalten.[2])

Es wurde in der Tat das reine Bitartrat der Linksbase in gut ausgebildeten wasserfreien Kristallen erhalten, wenn auch die Ausbeute zu wünschen übrig ließ. Die Hauptmasse des Salzes schied sich in feinen, voluminös gruppierten Nadeln aus, die $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthielten und eine nur schwach rechtsdrehende Base gaben.[3])

---

[1]) Ber. 29, 43.

[2]) Ber. 29, 2313.

[3]) Die spezifische Drehung der reinen Linksbase konnte ich damals noch nicht bestimmen, da die ganze, mir zu Gebote stehende Menge des Bitartrats 2,5 g betrug, die nur 1,116 g Base enthielten. Unter der (tatsächlich annähernd erfüllten) Voraussetzung, daß sich diese Basenmenge in der mit ätherischer Lösung eben gefüllten 2 dm-Polarisationsröhre befand, würde man die spez. Drehung berechnen können, wenn nur noch das Gesamtvolumen, d. h. der Volumeninhalt der Polarisations-

Nachdem der Gegenstand mehrere Jahre liegen geblieben war, habe ich die Arbeit wieder in Angriff genommen und dabei zunächst aus an d-Base schon etwas angereichertem Material die l-weinsaure d-Base dargestellt.

War auch hiermit die Durchführbarkeit der Spaltung bis auf einen beliebig kleinen Rest erwiesen, so war doch die Darstellung irgend erheblicher Mengen von den aktiven Basen noch zu mühsam und kostspielig, um sie für den beabsichtigten Zweck praktisch recht brauchbar zu machen.

Es gelang allerdings, durch systematische fraktionierte Kristallisation und gewisse Kunstgriffe, worauf ich hier nicht näher eingehe, abwechselnd wasserhaltige Mischkristalle mit Überschuß an d-Base und wasserfreies einheitliches Salz der l-Base zur Abscheidung zu bringen und dabei die Ausbeute an letzterem, sowie die Aktivität der aus den ersteren abgeschiedenen Base nicht unerheblich zu erhöhen.

Nachdem aber diese Versuche ziemlich viel Zeit und Mühe gekostet hatten, wurden sie unterbrochen, da ich zufällig eine Beobachtung machte, durch deren Kombination mit den früheren Erfahrungen ein Verfahren zur Spaltung des Phenäthylamins sich ergab, durch das die beiden aktiven Formen dieser Base nunmehr zu den leichter zugänglichen Präparaten zu rechnen sind.

---

röhre bekannt wäre. Letzteres habe ich nachträglich 9,61 cm³ betragend gefunden. Hieraus und aus den a. a. O. mitgeteilten Daten erhält man:

$$-8{,}5^\circ = \frac{[\alpha]_D \times 2 \times 1{,}116}{9{,}61}; \quad [\alpha]_D = -36{,}6^\circ,$$

also immerhin mit dem später für die reine Base gefundenen Werte leidlich übereinstimmend.

Die entsprechende Berechnung der Drehung der aus dem kristallwasserhaltigen Bitartrate ausgeschiedenen Base ist nur schätzungsweise möglich, da meine diesbezügliche a. a. O. mitgeteilte Beobachtung nur den Zweck hatte, zu entscheiden, ob eine Spaltung überhaupt erfolgt war, also eigentlich nur beanspruchte, qualitativer Natur zu sein. So viel läßt sich sagen, daß nicht die ganze Basenmenge des abgewogenen Salzes, aber mehr als die Hälfte derselben sich in der Polarisationsröhre befand. Dem einen Extreme würde $[\alpha]_D = +1{,}2^\circ$, dem anderen $[\alpha]_D = +2{,}4^\circ$ entsprechen. Hieraus ergibt sich, daß der Gehalt an überschüssiger Rechtsbase zwischen 3 und 6 % gelegen haben muß.

Ich fand nämlich, daß die (gewöhnliche) l-Apfelsäure mit dem d-Phenäthylamin ein mässig lösliches, gut kristallisierendes saures Salz gibt, während das saure Salz der l-Base sehr leicht löslich ist, so daß ersteres vom letzteren durch Kristallisation unschwer getrennt werden kann.

Das Spaltungsverfahren, das ich jetzt näher beschreiben werde, ist mir schon seit Jahren bekannt. Der Grund, weshalb ich es nicht früher veröffentlicht habe, ist, daß ich erst die Anwendbarkeit der aktiven Phenäthylamine nach verschiedenen Richtungen hin prüfen wollte. Leider haben diese Versuche mehr Zeit beansprucht, als vorauszusehen war. Über einige bisher erhaltenen Resultate werde ich im Bälde berichten.

Inzwischen sind Versuche, das Phenäthylamin nach anderen Methoden zu spalten vorgenommen worden, nämlich von Pope und Harvey[1]) vermittelst Kampfersulfonsäure ohne Erfolg, von Kipping und Hunter[2]), welche mit Hülfe von Bromkampfersulfonsäure die l-Base, freilich in sehr geringer Menge, erhalten haben, und neuerdings von Marckwald und Meth[3]) durch Amidierung mit Chinasäure. Als diese Säure mit der racemischen Base erhitzt wurde, erfolgte die Amidbildung mit der l-Base schneller als mit der d-Base, so daß hierbei eine gewisse Spaltung erzielt wurde. Eine vollständigere Spaltung wurde durch die verschiedenen Eigenschaften der Amide erreicht. Diese wurden behufs Verseifung mit Salzsäure erhitzt, wobei partielle Zersetzung der Basen nicht zu vermeiden war.

Die zwei letztgenannten Forscher erwähnen meine Arbeit mit der Bemerkung, ich habe „eine gewisse Trennung der Tartrate, indessen mit unsicherem und höchst unvollkommenem Erfolge“ erzielt.

Inwieweit der Erfolg meiner Arbeit als „höchst unvollkommen“ zu bezeichnen ist, darüber mögen jetzt die unbe-

---

[1]) Chem. Centralbl. 70, II, 1123. (Die Originalabhandlung ist mir nicht zugänglich gewesen.)

[2]) Chem. Centralbl. 74, II, 1061. (Die Originalabhandlung ist mir nicht zugänglich gewesen.)

[3]) Ber. 38, 801.

teiligten Fachgenossen urteilen. Ich kann aber nicht die Bemerkung unterdrücken, daß das Marckwald-Methsche Verfahren wohl auch nicht als eine besonders vollkommene Darstellungsmethode der aktiven Phenäthylamine bezeichnet werden kann. Der wissenschaftliche Wert der betreffenden Arbeit soll natürlich hiermit in keiner Weise geschmälert werden.

Mag übrigens meine mehrerwähnte Spaltungsmethode vom präparativen Gesichtspunkte noch so unvollkommen sein, vom theoretischen hat sie vor denjenigen der späteren Forscher in einer Beziehung den Vorzug größerer Vollkommenheit: sie hat den Charakter einer vollständigen Synthese.

Was ferner die behauptete Unsicherheit meines Erfolges betrifft, so kann ich die Äußerung der Verfasser nur so deuten, daß nach ihrer Ansicht die vielleicht etwas auffallenden Erscheinungen, die ich in meiner Mitteilung, freilich in knapper Form, beschrieben habe, schwer reproduzierbar sein sollten. Dies ist indessen keineswegs der Fall, denn sie treten sehr regelmäßig ein, wie zu beobachten ich mehrfach Gelegenheit gehabt habe. Auf das Verhalten des Bitartrats bei Kristallisation komme ich weiter unten zurück.

Experimenteller Teil.

Zur Spaltung des r-Phenäthylamins verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Käufliche trockne Apfelsäure wird mit der vierfachen Menge Wasser übergossen und die zur Bildung des sauren Salzes nötige Menge Base unter Umrühren zugesetzt. Sowohl die Base wie die Apfelsäure gehen unter Wärmeentwicklung schnell in Lösung. Schon bevor alle Apfelsäure in Lösung gegangen ist, beginnt ein kristallinisches Pulver auszufallen, dessen Menge derart zunimmt, daß die Masse fast breiig wird.

Man rührt um, bis die Stücke von Apfelsäure gelöst sind und läßt dann etwa 12 Stunden kalt stehen. Das Kristallpulver wird scharf abgesaugt; seine Menge beträgt lufttrocken

ungefähr die Hälfte von der Gesamtmenge des apfelsauren Salzes. Das so erhaltene rohe l-apfelsaure d-Phenäthylamin wird zur Reinigung drei bis viermal aus heißem Wasser umkristallisiert. Man bekommt an reinem Salz, das bei Verarbeitung der bei den Umkristallisationen abfallenden Mutterlaugen gewonnene eingerechnet, zirka 75 % von der theoretischen Ausbeute.

Aus der von dem zuerst ausgefallenen Salze abgesaugten Mutterlauge scheidet man am besten direkt die Base aus. Zweckmäßig fügt man zu der in einem Scheidetrichter sich befindenden Lösung konzentrierte Natronlauge in einigem Überschuß, oder so viel, daß ein weiterer Zusatz keine merkliche Trübung mehr in der wäßrigen Schicht erzeugt. Nachdem die obere Basenschicht, sowie die untere wäßrige Schicht sich einigermaßen geklärt haben, wird letztere in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen und mit dem etwa gleichen Volumen Äther geschüttelt. Die wäßrige Lösung enthält nunmehr nur noch Spuren von der Base. Die Ätherlösung fügt man zu der im ersten Scheidetrichter befindlichen (unreinen) Base, wobei sich eine dickliche, bräunlich gefärbte Flüssigkeit absondert. Nach erfolgter Klärung wird letztere abgelassen, von der nunmehr meist so gut wie farblosen Ätherlösung der Äther abdestilliert und die Base rektifiziert. Die so erhaltene Base zeigt im 1 dm-Rohr eine Drehung von 20°—25° nach links. Um hieraus die l-Base zu erhalten, stellt man das Bitartrat dar, wobei man auf ähnliche Weise, wie bei der Darstellung des apfelsauren Salzes verfahren kann. Man bekommt so das saure d-weinsaure l-Phenäthylamin als ein Kristallpulver, das abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert wird.

Die Mutterlaugen überläßt man dem freiwilligen Abdampfen an der Luft, solange sich noch die klaren Kristalle von diesem Salze absetzen. Diese sind rechtzeitig von der Lösung zu trennen, d. h. bevor die oben erwähnten wasserhaltigen Mischkristalle in erheblicher Menge aufzutreten beginnen, welche bald die Lösung breiig erstarren machen. Aus letzteren sammt der rückständigen Mutterlauge wird die Base abgeschieden, diese an Apfelsäure gebunden und weiter wie oben verfahren.

Das saure l-apfelsaure d-Phenäthylamin bildet häufig recht

große, aber im allgemeinen nicht sehr gut ausgebildete Kristalle von meist dreiseitig prismatischem Habitus, die kein Kristallwasser enthalten. Zur Löslichkeitsbestimmung wurden 21,890 g einer bei 10° gesättigten Lösung in einer Platinschale eingedampft; der bei 100° getrocknete Rückstand betrug 1,145 g. Es löst sich somit 1 Gewichtsteil Salz in 18,1 Gewichtsteilen Wasser von 10°. Das entsprechende Salz der l-Base ist sehr leichtlöslich und kristallisiert erst aus syrupdicken Lösungen. Trotzdem zeigen diese Salze eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Mischkristallen, indem, wie oben angedeutet, das leicht löslichere Salz nicht durch Kristallisation von einem darin befindlichen Rückstand an schwerlöslicheren, und letzteres erst durch mehrfache Umkristallisation von einer Verunreinigung mit ersterem befreit werden kann. Einmal umkristallisiertes Salz einer der ersten Darstellungen gab eine Base, die im 1 dm-Rohr + 36° drehte, bei anderen Darstellungen wurde unter denselben Umständen $\alpha_D = 33° - 34°$ erhalten. Eine vor drei Jahren ausgeführte Bestimmung an aus mehrfach umkristallisiertem Salz bereiteter Base ergab im 1 dm-Rohr $\alpha_D = +38{,}17°$, woraus $[\alpha]_D = +40{,}16°$. Nach dem Erscheinen der Mitteilung von Marckwald und Meth führte ich noch eine Bestimmung aus, die $\alpha_D = +38{,}28°$; $[\alpha]_D = +40{,}27°$ ergab. Der Unterschied von den Werten von Marckwald und Meth dürfte durch die verschiedenen Versuchstemperaturen zu erklären sein, indem diese Forscher bei 22°, ich bei etwa 15° die Drehung bestimmte.

Das d-weinsaure l-Phenäthylamin setzt sich bei langsamem Abkühlen der warmen Lösung in prächtigen, kurz prismatischen oder dick tafelförmigen Kristallen ab. Ich habe Kristalle von mehrerer Zentimeter Kantenlänge erhalten. Über die Kristallform werde ich an einer anderen Stelle näher berichten; hier sei nur erwähnt, daß die Kristalle monosymmetrisch und hemimorph sind. Das l-weinsaure d-Phenäthylamin hat wie zu erwarten bei sonst gleicher Ausbildung die entgegengesetzte Hemimorphie, so daß die Kristalle der beiden Antipoden Spiegelbilder voneinander sind.

Zufällig machte ich die Beobachtung, daß diese Salze in metastabiler, wahrscheinlich kristallwasserhaltiger Form kristallisieren können. Wenn nämlich eine heiß gesättigte

Lösung schnell auf eine einigermaßen niedrige Temperatur gebracht wird, so erstarrt sie häufig zu einer Masse feiner Nadeln, die dem vorerwähnten kristallwasserhaltigen Salz ähnlich aussehen. Fügt man ein Körnchen vom wasserfreien Salz hinzu, so beobachtet man, wie die feinen Nadeln aufgezehrt werden, um den kompakteren Kristallen des stabilen Salzes Platz zu machen. Diese Umwandlung tritt auch spontan ein, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Bei der Unbeständigkeit dieser Modifikation habe ich keinen Versuch gemacht, einen etwa vorhandenen Kristallwassergehalt zu bestimmen. Doch halte ich einen solchen ebenso wie die Isomorphie mit der d-weinsauren d-Base für sehr wahrscheinlich.

Hierdurch würde sich nämlich das eigentümliche Verhalten des Bitartrats der inaktiven Base bei der fraktionierten Kristallisation ungezwungen erklären. Die an sich metastabile Form des Bitartrats der l-Base bildet mit dem Bitartrat der d-Base Mischkristalle, die bei einem gewissen Gehalt an letzterer beständig sind und ein Minimum an Löslichkeit besitzen. Hat sich eine gewisse Menge dieser Mischkristalle abgeschieden, so ist die Lösung an Bitartrat der l-Base derart angereichert, daß die Verhältnisse für dessen Kristallisation günstiger liegen als anfangs.

Die Unzerlegbarkeit jener Mischkristalle durch fraktionierte Kristallisation ist offenbar derjenigen gewisser Flüssigkeitsgemische durch Destillation analog.

Eine vor mehr als drei Jahren ausgeführte Bestimmung der Drehung der l-Base gab im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -39{,}72^\circ$ bei $+ 6^\circ$ Temperatur. (Die Bestimmung wurde zur Winterzeit im ungeheizten Zimmer ausgeführt.)

Das l-Phenäthylcarbamid wurde direkt aus dem Bitartrat durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat und Zusatz von Kaliumcyanat erhalten. Nach einigen Stunden ist die Lösung durch den in feinen verfilzten Nadeln abgeschiedenen Harnstoff erstarrt. Die abgesaugte Substanz wurde aus Wasser und dann aus Alkohol umkristallisiert. Etwas störend war hierbei die außerordentliche Neigung der alkoholischen Lösung zur Efflorescenz.

Eine alkoholische Lösung, die in 9,960 cm^3 1,4004 g Substanz enthielt, also eine Konzentration von 0,1406 g/cm^3 hatte, ergab im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = -13{,}48°$, somit $[\alpha]_D = -43{,}6°$.

Eine Lösung, die in 19,920 cm^3 0,7405 g Substanz enthielt, gab im 2,2 dm-Rohr $\alpha = -4{,}25°$, also bei der Konzentration 0,03717 g/cm^3 $[\alpha]_D = -52{,}1°$.

Mit Salpetersäure gibt das Carbamid ein in dünnen, glänzenden Tafeln kristallisierendes Salz, das von Wasser zersetzt wird, aber aus verdünnter Salpetersäure kristallisiert werden kann. Durch Titration der Salpetersäure wurde die Zusammensetzung $C_6H_5CH(CH_3)NHCONH_2 + HNO_3$ bestätigt.

Lund, Mai 1905, Universitätslaboratorium.

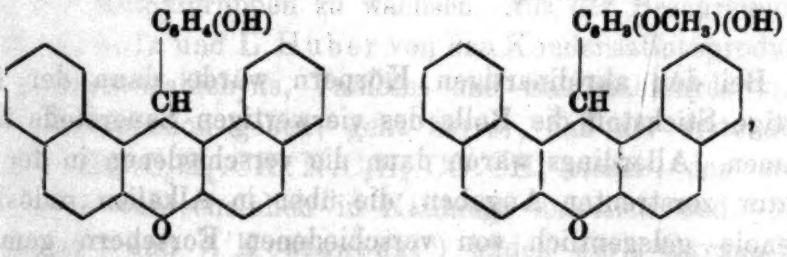
Über eine Klasse von in wäßrigen Alkalien unlöslichen Phenolen;

von

M. Rogow.

(Vorläufige Mitteilung.)

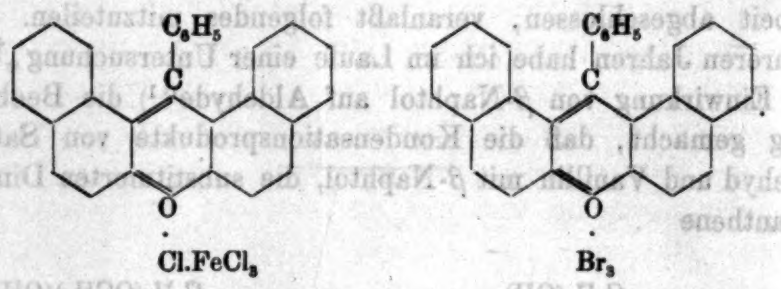
Das Heft 23 (Sitzung vom 5. Juni 1905) der Comptes rendus enthält eine Notiz der Herren R. Fosse und A. Robyn „Phenols pyraniques", die mich leider schon jetzt, bevor meine Arbeit abgeschlossen, veranlaßt folgendes mitzuteilen. Vor mehreren Jahren habe ich im Laufe einer Untersuchung „Über die Einwirkung von β-Naphtol auf Aldehyde"[1]) die Beobachtung gemacht, daß die Kondensationsprodukte von Salicylaldehyd und Vanillin mit β-Naphtol, die substituierten Dinaphtoxanthene



die ein Phenolhydroxyl enthalten, in wäßriger Natronlauge unlöslich sind. Später[2]) hat R. Fosse auf einem andern Wege solche Körper gewonnen. Seit ungefähr einem halben Jahre beschäftige ich mich mit der weiteren Darstellung solcher Phenole und ich bin imstande gewesen, mehrere solcher Körper, nicht nur sauerstoffhaltige, sondern auch stickstoffhaltige zu gewinnen, unter anderen die Produkte der Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd und Metaoxybenzaldehyd auf β-Naphtol,

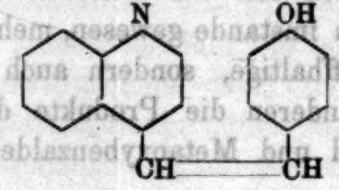
[1]) Ber. 33, 3535 (1900).
[2]) Compt. rend. 132, 787 (1901); 137, 858 (1903); 138, 282 (1904).

sowie von Paraoxybenzaldehyd und Vanillin auf β-Naphtylamin, im letzteren Falle also durch aromatische Oxyradikale substituierte Dihydrodinaphtakridine, die sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak bilden, analog wie die substituierten Dinaphtoxanthene unter Austritt von 2 Mol. Wasser zustande kommen. Was die Erklärung der Unlöslichkeit der Phenole in Alkalien betrifft, so ist wahrscheinlich, wie es auch die Herren **Fosse** und **Robyn** annehmen, daß dieselbe in der Vierwertigkeit des Sauerstoffs zu suchen ist. Eine experimentelle Stütze für diese Ansicht scheinen mir die wichtigen Untersuchungen von Prof. **A. Werner** zu sein[1]), dem es unter anderem gelungen ist, folgende Körper zu isolieren:



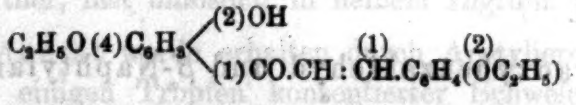
Bei den akridinartigen Körpern würde dann der fünfwertige Stickstoff die Rolle des vierwertigen Sauerstoffs übernehmen. Allerdings wären dann die verschiedenen in der Litteratur zerstreuten Angaben, die über in Alkalien unlösliche Phenole gelegentlich von verschiedenen Forschern gemacht worden sind, schwerlich unter denselben einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

So berichten z. B. vom p-Oxybenzylidenlepidin



[1]) Ber. 34, 3300 (1901).

B. Heymann und W. Königs[1]), daß diese Base in verdünnter Natronlauge schwer löslich ist. Vom 2-Oxybenzaldiacetophenon $HO.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$ sagen A. Cornelson und St. v. Kostanecki[2]), daß der Körper selbst in warmer verdünnter Natronlauge vollständig unlöslich ist. Nach St. v. Kostanecki und R. v. Salis[3]) ist 2-Äthoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyläther



in wäßrigen Alkalien unlöslich. Wie A. Haller und A. Guyot mitteilen[4]), ist das orthohydroxylierte Hexamethyltriamidotriphenylmethan in wäßriger Kalilauge unlöslich, dagegen löslich in alkoholischer Kalilauge. O. Anselmino gibt an[5]), daß die Phenylhydrazone der Homosalicylaldehyde beim Verreiben mit wäßrigem Alkali sich nicht auflösen und aus der Lösung in heißer Natronlauge oder Natriumalkoholat krystallisieren. Auch die Phenylhydrazone anderer methylierter o-Oxyaldehyde sind in Alkalien schwer löslich und zwar scheint nach Anselmino die Indifferenz gegen Alkali mit der Zahl der Methylgruppen zu wachsen. Aus der Beschreibung[6]), die M. Scholz und L. Huber von den Kondensationsprodukten des p-Oxybenzaldehyds, Vanillins und Salicylaldehyds mit p-Aminoacetophenon geben, geht hervor, daß der erste dieser Körper $HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3$ sicher, der zweite und dritte wahrscheinlich in Kalilauge unlöslich sind. Nach Michael[7]) und v. Kostanecki[8]) bilden die 1-Oxyxanthone Natriumsalze, die in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich sind.

---

[1]) Ber. 21, 1424 (1888).
[2]) Ber. 29, 242 (1896).
[3]) Ber. 32, 1030 (1899).
[4]) Bull. soc. chim. [3] 25, 752 (1901).
[5]) Ber. 35, 4099 (1902).
[6]) Ber. 37, 395 (1904).
[7]) Am. chem. Journ. 5, 92 (1883—1884).
[8]) Vortrag über Flavone u. Chromone 2. Mai 1903, Bull. soc. chim. [3] 29 (1903); E. Dreher und St. v. Kostanecki, Ber. 26, 71 (1893); St. v. Kostanecki, Ber. 27, 1989 (1894).

Bevor ich nun an die Mitteilung der experimentellen Daten herangehe, möchte ich noch erwähnen, daß die weiter unten beschriebenen Phenole, die in verdünnter Natronlauge nicht nur in der Kälte fast unlöslich, sondern auch in der Hitze sehr schwer löslich sind, ein Gegenstück zu den von mir früher beschriebenen Diphenodialdehyden darstellen, die, wie ich seiner Zeit berichtet habe[1]), sogar in Natriumcarbonat löslich sind.

Paraoxybenzaldehyd und β-Naphtylamin.

Zur Gewinnung des Kondensationsproduktes wurden 4,9 g Paraoxybenzaldehyd, 11,3 g β-Naphtylamin, 45 ccm Alkohol und 7,5 ccm 20 prozent. wäßriger Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr 10—11 Stunden lang auf 150°—155° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck zu merken. Der Inhalt des Rohres bestand aus einer dunkeln Flüssigkeit und einer sehr geringen Menge eines festen Körpers. Die Flüssigkeit wurde vom festen Körper abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt, wobei ein halbfester Körper ausfiel. Nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wurde der halbfeste Körper in Eisessig aufgenommen und mit Wasser ausgefällt. Diese Operation wurde dann noch einmal wiederholt und schließlich wurde der Körper durch Lösen in heißem Eisessig und Versetzen mit heißem Wasser bis zur schwachen Trübung so lange umkristallisiert, bis die Schmelztemperatur nicht mehr in die Höhe stieg. Sie betrug dann 249°—251° (korr.). Beim Schmelzen verwandelt sich der Körper in eine gelbliche Flüssigkeit. Der Körper kristallisiert in feinen verfilzten Nadeln, ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester, Alkohol, Methylalkohol, fast unlöslich in heißem Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Äther, wird von heißem Chloroform aufgenommen und fällt beim Erkalten aus; in heißer verdünnter Natronlauge ist er zwar schwer, aber doch löslich, beim Erkalten scheidet sich eine Fällung aus, die beim Zusatz von Alkohol gelöst wird. Die Lösungen des Körpers in Alkohol, Methylalkohol und Aceton fluoreszierten schwach blauviolett.

[1]) Ber. 34, 3881 (1901); 35, 1961 (1902).

Ein Benzoat des Körpers wurde gewonnen durch Benzoylieren in Gegenwart von Natronlauge. Der erhaltene Körper wurde mit nicht zu viel Alkohol ausgekocht und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er schmilzt bei 268,5° bis 269,5° (korr.) und verwandelt sich dabei in eine rötliche Flüssigkeit; er kristallisiert in Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Benzol, Chorform, Essigester, schwer löslich in heißem Äther, fast unlöslich in heißem Ligroin.

Ein Acetat wurde erhalten durch Acetylieren in Gegenwart von einigen Tropfen konzentierter Schwefelsäure. Die entstandene Lösung wurde in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag dreimal aus verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert. Er schmilzt bei 204°—207° (korr.).

Vanillin und β-Naphtylamin.

Man stellt das Kondensationsprodukt dar, indem man 5 g Vanillin, 9,4 g β-Naphtylamin, 40 ccm Alkohol und 6 ccm 20%iger wäßriger Salzsäure 10—11 Stunden lang auf 155°—160° erhitzt. Das Rohr, das beim Öffnen keinen Druck zeigt, enthält nach dem Erhitzen eine Flüssigkeit und einen festen Körper. Nachdem der feste Körper von der Flüssigkeit getrennt und mit dem zum Ausspülen des Rohres verwendeten Alkohol nachgewaschen ist, wird er allein weiter verarbeitet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bleibt die Schmelztemperatur bei weiterem Umkristallisieren unverändert und ist 254°—256° (korr.); beim Schmelzen verwandelt sich der Körper in eine rote Flüssigkeit. Das Kondensationsprodukt ist löslich in Aceton, Eisessig, Methylalkohol, Äther, Essigester, Benzol, von heißem Chloroform wird es aufgenommen und fällt beim Erkalten in feinen Nadeln aus; in heißem Ligroin ist es fast unlöslich. Die Lösungen des Körpers in Aceton, Benzol, Äther, Methylalkohol, Alkohol fluoreszieren schwach blau-violett; auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert blau-violett. In heißer verdünnter Natronlauge ist der Körper fast unlöslich; in wäßrig-alkoholischer Natronlauge ist er in der Kälte löslich.

Paraoxybenzaldehyd und β-Naphtol.

6 g Paraoxybenzaldehyd, 15 g β-Naphtol und 20 ccm Eisessig wurden in einem Einschmelzrohr 10—11 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt desselben mit überschüssiger 10%iger Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt, in kochendem Wasserbad erhitzt, abgekühlt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Tonteller gebracht. Nach dem Trocknen wurde mit nicht zu viel Alkohol, dann mit nicht zu viel Äther ausgekocht und schließlich durch Kristallisieren aus heißem Ligroin gereinigt. Aus heißem Ligroin fällt der Körper beim Stehen und Erkaltenlassen in kugeligen Aggregaten aus. Er schmilzt bei 203°—205° (korr.) und verwandelt sich dabei in eine rote Flüssigkeit, ist unlöslich in heißer verdünnter Natronlauge, löslich auch in der Kälte in wäßrig-alkoholischer Natronlauge; beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert er grün.

Ein Acetat des Körpers wurde durch Acetylieren in Gegenwart von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhalten, wobei einige Minuten lang im Wasserbad erwärmt wurde. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, abgesaugt, zuerst mit nicht zu viel Alkohol und dann mit Äther ausgekocht. Der Körper schmilzt bei 190°—192,5° (korr.).

Zur Gewinnung eines Benzoats wurde der Körper in Gegenwart von Natronlauge benzoyliert, in Wasser gegossen, nach einigen Tagen abgesaugt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther ausgekocht und zuletzt durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther umkristallisiert. Die Schmelztemperatur des Körpers, 273,5°—274,5° (korr.), blieb bei weiterem Umkristallisieren unverändert. Beim Schmelzen verwandelt sich der Körper in eine dunkel-rote Flüssigkeit. Der Körper kristallisiert in Nadeln, ist sehr schwer löslich in heißem Methylalkohol, heißem Aceton und heißem Essigester, fast unlöslich in heißem Ligroin; von Benzol wird er aufgenommen.

Zur Zeit, als das Kondensationsprodukt aus Paraoxybenzaldehyd und β-Naphtol von mir dargestellt wurde, war es von mir übersehen, daß es schon von Herrn Fosse erhalten war.[1])

[1]) Compt. rend. 137, 859 (1903).

Als ich von Herrn Fosses Arbeit Kenntnis gewonnen hatte, versuchte ich es nach dem genannten Forscher durch Einleiten von Salzsäuregas in die Eisessiglösung zu bekommen, dabei habe ich außer dem Hauptprodukt noch ein Nebenprodukt in zwar geringer Ausbeute, aber sofort von konstantem Schmelzpunkt erhalten. Es wurde folgendermaßen verfahren: 5,6 g Paraoxybenzaldehyd und 12,8 g β-Naphtol wurden in 75 ccm Eisessig gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit, die eine dunkelrote Farbe angenommen hatte, wurde in Wasser gegossen, die überstehende Flüssigkeit von dem gebildeten halbfesten Körper abgegossen, letzterer mit verdünnter wäßriger Natronlauge versetzt, in kochendem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, abgesaugt und der abgesogene Niederschlag mit 200 ccm Eisessig ausgekocht, wobei das Nebenprodukt ungelöst blieb; aus dem essigsauren Filtrat wurde das Hauptprodukt ähnlich wie oben gewonnen. Das Nebenprodukt schmolz bei 267,5° (korr.) und behielt diesen Schmelzpunkt auch beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Analog dem Hauptprodukt ist auch das Nebenprodukt in heißer verdünnter Natronlauge fast unlöslich, in wäßrig-alkoholischer Natronlauge in der Kälte löslich; analog fluoresziert es auch beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure grün. Das Nebenprodukt ist löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol; in heißem Ligroin ist es fast unlöslich.

Metaoxybenzaldehyd und β-Naphtol.

6 g Metaoxybenzaldehyd, 15 g β-Naphtol und 30 ccm Eisessig wurden in einem Einschmelzrohr während 10—11 Stunden auf 190°—200° erhitzt. Die Flüssigkeit und der feste Körper, die den Inhalt des Rohres ausmachten, wurden nach dem Öffnen des letzteren zusammen weiter verarbeitet. Zu diesem Zwecke wurden sie mit überschüssiger 10%iger wäßriger Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt, im Wasserbad erhitzt, abgekühlt, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen auf einem Tonteller zuerst mit 500 ccm Methylalkohol (Filtrat A) und dann mit weiteren 200 ccm Methylalkohol (Filtrat B) ausgekocht, dabei blieb noch ein ungelöster Rückstand (C) zurück.

Filtrat A gab nach dem Fällen mit 200 ccm Wasser und 50 ccm 10%iger Kochsalzlösung einen Körper, der bei 244° bis 246° (korr.) schmolz. Filtrat B gab nach dem Fällen mit 100 ccm Wasser und 20 ccm 10%iger Kochsalzlösung einen Körper, der bei 249°—251° (korr.) schmolz und sich beim Schmelzen in eine dunkle Flüssigkeit verwandelte. Der Rückstand C schmolz bei 244°—246° (korr.). Der Körper, der aus dem Filtrat B erhalten war, wurde noch einmal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, wobei er seine Schmelztemperatur nicht veränderte. Er kristallisiert in Nadeln, ist löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in heißem Ligroin. In verdünnter wäßriger Natronlauge ist der Körper auch beim Erhitzen fast unlöslich, in wäßrig-alkoholischer Natronlauge ist er auch in der Kälte löslich. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert er grün.

Analytische Daten zur Kenntnis der hier beschriebenen Verbindungen sollen in einer der nächsten Veröffentlichungen mitgeteilt werden.

Zur Klärung der Sachlage erlaube ich mir zu bemerken, daß ich Herrn Fosse in der Fortsetzung seiner Arbeit der Gewinnung von Phenolen der oben erwähnten Art unter Zuhilfenahme der Salze des Dinaphtopyryls zu stören, natürlich nicht die Absicht habe; dagegen möchte ich mir das Recht der Darstellung solcher Phenole vermittelst Oxyaldehyde unter Druck vorbehalten.

München, Ende Juni 1905.

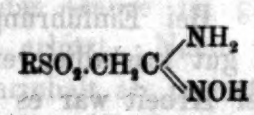
Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindungen von arylsulfonierten Acetonitrilen;

von

Julius Tröger und **Paul Vasterling.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gemeinsam mit W. Hille[1]) hat der eine von uns die Darstellung von sehr beständigen arylsulfonierten Acetonitrilen von der allgemeinen Formel $R.SO_2.CH_2CN$ beschrieben, die sich sehr leicht durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf Monochloracetonitril, $CH_2Cl.CN$, herstellen lassen. Interessant an diesen Nitrilen ist ihre große Beständigkeit. Sie lösen sich glatt in kalter Natronlauge und lassen sich aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder ausfällen. In der mit Hille ausgeführten Experimentaluntersuchung ist gezeigt worden, daß man solche Nitrile durch Einwirkung von H_2S in Gegenwart von Ammoniak leicht in die entsprechenden Thioamide, $R.SO_2.CH_2CS.NH_2$, verwandeln kann, während in einer weiteren Arbeit, die der eine von uns, gemeinsam mit Fr. Volkmer[2]) ausgeführt hat, dargetan ist, wie leicht solche Nitrile auch Hydroxylamin unter Bildung von arylsulfonierten Äthenylamidoximen,



aufzunehmen vermögen. Die glatte Löslichkeit der arylsulfonierten Acetonitrile in Natronlauge ließ vermuten, daß der Wasserstoff der (CH_2)-Gruppe durch Na ersetzbar ist, und solche Nitrile Analoga vom Cyanessigester bezw. dem Acetessigester darstellen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 201—235.
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 236—248.

$R.SO_2.CH_2.CN$ $R.CO_2CH_2.CN$
Arylsulfonacetonitril Cyanessigester.

Von diesen Stoffen unterscheiden sich jedoch die genannten Nitrile durch ihre größere Beständigkeit gegen verseifende Mittel, die besonders erhöht wird, wenn man die durch Natrium ersetzbaren Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale austauscht. Ferner ist charakteristisch, daß wahrscheinlich gleich beide Wasserstoffatome der (CH_2)-Gruppe durch Natriumatome ersetzt werden und dieses nicht schrittweise wie beim Acetessigester geschieht, so daß die Bereitung von Monoalkylarylsulfonacetonitrilen, $R.SO_2.CH(R_1)CN$, sich sehr schwierig gestaltet, während die Darstellung von Dialkylarylsulfonacetonitrilen, $R.SO_2.C(R_1)_2.CN$, sehr leicht von statten geht. Auf diesen Umstand wurden wir aufmerksam gemacht, als wir arylsulfonierte Acetonitrile mit der für 1 Natriumatom berechneten Menge C_2H_5ONa lösten und dann mit 1 Molekül Halogenalkyl erhitzten. Wir erhielten hierbei zwar gut kristallisierende, aber nie scharf und einheitlich schmelzende Produkte, während bei Anwendung der doppelten Natrium- sowie Halogenalkylmenge einheitliche Produkte entstehen. Wir haben nun auf solche Dinatriumverbindungen Methyljodid, Äthylbromid, Propylbromid und vor allem Benzylchlorid einwirken lassen und sind hierbei zu wohl charakterisierten dialkylierten Verbindungen gelangt. Trotzdem die Ausgangsmaterialien, die arylsulfonierten Acetonitrile, gut kristallisierende Verbindungen darstellen, haben die Dialkylderivate derselben mit Fettradikalen große Neigung zur Ölbildung, lassen sich jedoch zuweilen gleichfalls in vorzüglich kristallisierende Verbindungen umwandeln. Bei Einführung des Benzylradikals kommt man immer zu gut kristallisierenden Derivaten. Der eigentliche Plan unserer Arbeit war es nun, zu ermitteln, inwieweit durch den Eintritt von Alkoholradikalen in die arylsulfonierten Acetonitrile die Aufnahmefähigkeit für H_2S und NH_2OH verändert wird. Auch die Verseifungsgeschwindigkeit solcher Nitrile sollte bestimmt werden, doch sind leider all diese Versuchsreihen über das Anfangsstadium nicht hinausgekommen, da die gemeinsame Weiterbearbeitung dieses Themas durch anderweitige Beschäftigung des einen von uns ausgeschlossen ist. So viel ist aber immerhin aus den bisherigen, in

dieser Hinsicht ausgeführten Versuchen zu entnehmen, daß durch den Eintritt von Alkoholradikalen in die arylsulfonierten Acetonitrile die Verseifbarkeit der Cyangruppe ganz außerordentlich erschwert wird, so daß man unter Bedingungen, die sonst glatt zur Verseifung der CN-Gruppe führen, die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhält. Soweit unsere diesbezüglichen Versuche erkennen lassen, scheint die leichte Aufnahmefähigkeit, welche Nitrile von der Formel $RSO_2.CH_2CN$ dem Hydroxylamin gegenüber besitzen, bei den Dialkylderivaten stark vermindert oder aufgehoben zu sein. Daß H_2S noch angelagert werden kann, wenn bereits die beiden Wasserstoffatome der (CH_2)-Gruppe durch Alkoholradikale ersetzt sind, ist nicht ausgeschlossen, da es uns in einigen Fällen, wo solche Nitrile besonders leicht in Alkohol löslich waren, gelang, diese H_2S-Anlagerung zu verwirklichen. Soweit unsere Versuche abgeschlossen, mögen sie nachstehend verzeichnet sein.

Homologe vom Benzolsulfonacetonitril. Das als Ausgangsmaterial dienende Nitril (Schmelzp. 114°) wurde durch Umsetzung von Monochloracetonitril mit benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt.

Diäthylbenzolsulfonacetonitril, $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5SO_2.C(C_2H_5)_2.CN$. Die für 2 Atome Na berechnete Natriummenge wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, die Alkoholatlösung zu dem Benzolsulfonacetonitril gegeben und nach erfolgter Lösung, sowie Zusatz der berechneten Menge Äthylbromid das Ganze im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach vollendeter Umsetzung dampft man den Rohrinhalt ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, entzieht das ölige Nitril mittelst Äther und trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium. Nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung wird der Rückstand durch Kristallisieren aus Alkohol gereinigt. Man gewinnt so das Diäthylbenzolsulfonacetonitril in Form farbloser, rhombischer Tafeln, die bei 78° schmelzen.

I. 0,1882 g Substanz gaben 0,4182 g CO_2 und 0,0838 g H_2O, entsprechend 60,60 % C und 5,93 % H.

II. 0,1916 g Substanz[1]) gaben 10 ccm N bei 19° und 768 mm = 6,06 % N.

III. 0,1044 g Substanz gaben 0,1036 g $BaSO_4$ = 13,62 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{15}O_2NS$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12} = 144 = 60,76		60,60	—	— %
H_{15} = 15 = 6,32		5,93	—	— „
O_2 = 32 = 13,5		—	—	— „
N = 14 = 5,9		—	6,06	— „
S = 32 = 13,5		—	—	13,62 „.
237	99,98			

Dibenzylbenzolsulfonacetonitril, $C_{22}H_{19}O_2NS$ = $C_6H_5SO_2.C(C_7H_7)_2.CN$. Gibt man zum Benzolsulfonacetonitril die berechneten Mengen von C_2H_5ONa (2 Mol.) und Benzylchlorid (2 Mol.), erwärmt im Kölbchen mit Steigrohr einige Stunden lang auf dem Wasserbade, engt dann die alkoholische Lösung ein und fügt Wasser hinzu, so fällt das Dibenzylbenzolsulfonacetonitril in Form lockerer, kleiner weißer Kristalle aus. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man lange glänzende, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 157—157,5°. Dieser Körper hat uns anfangs beim Verbrennen viel Mühe bereitet, da zwar immer der Kohlenstoffgehalt stimmte, der Wasserstoffgehalt jedoch immer zu niedrig ausfiel, z. B. C = 73 %, 73,24 %, 72,71 %, 72,95 %, 72,74 %, 72,84 %, H = 4,16 %, 4,86 %, 4,64 %, 4,03 %, 4,2 %. Stickstoff fiel meist zu hoch aus, z. B. 5,33 %, 4,9 %, 4,8 %, 4,48 %. Daß es aber gelingt, bei sehr vorsichtigem Verbrennen richtige Resultate zu erhalten, beweisen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2574 g Substanz gaben 0,6902 g CO_2 und 0,1232 g H_2O, entsprechend 73,16 % C und 5,3 % H.

II. 0,1951 g Substanz gaben 6,7 ccm N bei 19° und 751 mm = 3,9 % N.

---

[1]) Diese Substanz, sowie auch die nachstehend beschriebenen Produkte müssen bei der Stickstoffbestimmung sehr innig mit feinem CuO gemischt und langsam verbrannt werden, wenn dem aufgesammelten N nicht unverbrannte Kohlenwasserstoffe beigemengt sein sollen. Wir fanden sonst viele höhere N-Werte.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{19}O_2NS$:			Gefunden: I.	II.
C_{22}	= 264 =	73,13	73,16	— %
H_{19}	= 19 =	5,26	5,3	— „
O_2	= 32 =	8,86	—	— „
N	= 14 =	3,88	—	3,9 „
S	= 32 =	8,86	—	— „
	361	99,99		

Bei Einwirkung von Isopropylbromid auf die Dinatriumverbindung des Benzolsulfonacetonitrils gelangten wir nur zu einem braunen zähen Öle, das wir nicht in kristallisierte Form zu bringen vermochten, in dem aber die Diisopropylverbindung des Benzolsulfonacetonitrils vorzuliegen scheint.

Homologe vom p-Chlorbenzolsulfonacetonitril. Als Ausgangsmaterial diente das aus Monochloracetonitril und p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium bereitete Nitril vom Schmelzpunkt 169°.

Diäthyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_{12}H_{14}O_2NClS = C_6H_4ClSO_2 . C(C_2H_5)_2 . CN$. Die mittelst C_2H_5ONa bereitete Dinatriumverbindung des p-Chlorbenzolsulfonacetonitrils gibt beim Erhitzen mit Bromäthyl im Kolben am Rückflußkühler das gewünschte Nitril, wenn man nach vollendeter Umsetzung die alkoholische Flüssigkeit einengt, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausfällt und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Man gewinnt es so in kleinen Kristallen vom Schmelzpunkt 81°.

I. 0,1286 g Substanz gaben 0,2496 g CO_2 und 0,0570 g H_2O, entsprechend 52,93 % C und 4,9 % H.

II. 0,0946 g Substanz gaben 4,5 ccm N bei 10° und 760 mm = 5,57 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{14}ClO_2NS$:		Gefunden: I.	II.
C	= 53,14	52,93	— %
H	= 5,16	4,9	— „
N	= 5,16	—	5,57 „.

Dipropyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_{14}H_{18}O_2NSCl = C_6H_4(Cl)SO_2 . C(C_3H_7)_2CN$. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang die Darstellung dieser Verbin-

dung, als die alkoholische Lösung der Dinatriumverbindung des p-Chloracetonitrils mit Normalpropylbromid im geschlossenen Rohre 1—1½ Tag lang im Wasserbad erhitzt wurde. In der üblichen Weise verarbeitet, konnte das Dipropyl-p-chloracetonitril nur als Öl gewonnen werden.

0,4678 g Substanz gaben 0,3772 g $BaSO_4$ = 11,07 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{18}O_2NSCl$:	Gefunden:
S = 10,7	11,07 %.

Diisopropyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_{14}H_{18}O_2NSCl = C_6H_4(Cl)SO_2.C[CH(CH_3)_2]_2CN$, wird analog der vorigen Verbindung mittelst Isopropylbromid dargestellt und konnte gleichfalls nur ölig erhalten werden.

0,1342 g Substanz gaben 0,1080 g $BaSO_4$ = 11,0 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{18}O_2NSCl$:	Gefunden:
S = 10,7	11,0 %.

Dibenzyl-p-chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_{22}H_{18}O_2NSCl = C_6H_4(Cl)SO_2.C(C_7H_7)_2.CN$. Bei Einwirkung von 2 Mol. Benzylchlorid auf die in absolutem Alkohol gelöste Dinatriumverbindung des p-Chlorbenzolsulfonacetonitrils bei Wasserbadwärme tritt die Umsetzung sehr rasch ein und aus der eingeengten Flüssigkeit wird das Nitril durch Wasserzusatz zur Abscheidung gebracht. Aus heißem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, erhält man es in weißen, bei 125° schmelzenden Kristallnadeln.

I. 0,1464 g Substanz gaben 0,3580 g CO_2 und 0,0590 g H_2O, entsprechend 66,67 % C und 4,48 % H.

II. 0,1926 g Substanz gaben 0,1164 g $BaSO_4$ = 8,3 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{18}O_2NSCl$:	Gefunden: I.	II.
C = 66,83	66,67	— %
H = 4,55	4,48	— „
S = 8,1	—	8,3 „.

Homologe vom p-Brombenzolsulfonacetonitril. Das genannte Nitril (Schmelzp. 194°) erhält man durch Umsetzung von p-brombenzolsulfinsaurem Natrium mit Monochloracetonitril.

Diäthyl-p-brombenzolsulfonacetonitril, $C_{12}H_{14}O_2NSBr = C_6H_4(Br)SO_2C(C_2H_5)_2.CN$. Erhitzt man die absolut alkoholische Lösung der Dinatriumverbindung des p-Brombenzolsulfonacetonitrils mit Bromäthyl längere Zeit bei Wasserbadtemperatur, so erhält man, wenn die nach vollendeter Umsetzung eingedunstete alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wird, das Nitril als ein Öl. Das in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalcium entwässerte Nitril kann man nach dem Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung aus wenig reinem Alkohol in Form kleiner weißer, rhombischer Kristalle gewinnen. Das so gereinigte Diäthyl-p-brombenzolsulfonacetonitril schmilzt bei 94°.

0,2386 g Substanz gaben 0,3960 g CO_2 und 0,1000 g H_2O, entsprechend 45,68 % C und 4,68 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{14}O_2NSBr$:	Gefunden:
C = 45,57	45,68 %
H = 4,43	4,68 „.

Dibenzyl-p-brombenzolsulfonacetonitril, $C_{22}H_{18}O_2NSBr = C_6H_4(Br)SO_2.C(C_7H_7)_2CN$. Entsteht glatt beim 3—4stündigen Erhitzen der in absolutem Alkohol gelösten Dinatriumverbindung mit 2 Mol. Benzylchlorid im Kölbchen mit Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur. Der aus der eingeengten alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschiedene Körper bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristallnadeln vom Schmelzp. 145°.

I. 0,1180 g Substanz gaben 0,2580 g CO_2 und 0,0436 g H_2O, entsprechend 59,63 % C und 4,1 % H.

II. 0,2392 g Substanz gaben 0,1040 g AgBr = 18,5 % Br.

III. 0,2392 g Substanz gaben 0,1318 g $BaSO_4$ = 7,57 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{18}O_2NSBr$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 60,00	59,63	—	— %
H = 4,09	4,1	—	— „
Br = 18,18	—	18,5	— „
S = 7,3	—	—	7,57 „.

Vom p-Jodbenzolsulfonacetonitril (Schmelzp. 213° bis 214°) wurde nur die Dibenzylverbindung dargestellt.

Dibenzyl-p-jodbenzolsulfonacetonitril, $C_{22}H_{18}O_2NSJ = C_6H_4(J)SO_2.C(C_7H_7)_2.CN$. Die Umsetzung zwischen der Dinatriumverbindung des p-Jodbenzolsulfonacetonitrils und Benzylchlorid erfolgt rasch in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Das Dibenzyl-p-jodbenzolsulfonacetonitril erhält man aus Alkohol entweder in kleinen Kristallnadeln oder in seideglänzenden Kristallflitterchen vom Schmelzp. 166°.

0,1634 g Substanz gaben 0,3250 g CO_2 und 0,0524 g H_2O, entsprechend 54,25 % C und 3,56 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{18}O_2NSJ$:	Gefunden:
C = 54,21	54,25 %
H = 3,69	3,56 „.

Homologe vom α-Naphtalinsulfonacetonitril. Als Ausgangsprodukt diente das aus Monochloracetonitril und α-naphtalinsulfinsaurem Natrium gewonnene Nitril vom Schmelzpunkt 109°.

Dimethyl-α-naphtylsulfonacetonitril, $C_{14}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7SO_2.C(CH_3)_2CN$. 2 Mol. CH_3J wurden mit der alkoholischen Lösung der Dinatriumverbindung des α-Naphtylsulfonacetonitrils längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Reaktion tritt ziemlich schnell ein, gleichzeitig macht sich Jodoformgeruch bemerkbar und die Flüssigkeit zeigt schwache Gelbfärbung. Letztere beseitigt man durch Zufügen einiger Tropfen einer konz. Lösung von Natriumthiosulfat. Das Reaktionsprodukt wird schließlich in der üblichen Weise isoliert und gibt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristallflitterchen vom Schmelzp. 115°.

0,0552 g Substanz gaben 0,1305 g CO_2 und 0,0243 g H_2O, entsprechend 64,47 % C und 4,81 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}O_2NS$:	Gefunden:
C = 64,84	64,47 %
H = 5,01	4,81 „.

Dibenzyl-α-naphtylsulfonacetonitril, $C_{26}H_{21}O_2NS = C_{10}H_7SO_2.C(C_7H_7)CN$. Schon beim Zufügen von Benzylchlorid zur alkoholischen Lösung der Dinatriumverbindung des

α-Naphtylsulfonacotonitrils läßt sich das Eintreten der Reaktion an der beginnenden Trübung der Flüssigkeit erkennen. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 2 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, dann die Lösung eingeengt und der Benzylkörper durch Zufügen von Wasser zur Abscheidung gebracht. Aus viel heißem Alkohol erhält man das Dibenzyl-α-naphtylsulfonacetonitril in Form von kleinen weißen, rhombischen Kristallen, die bei 180° schmelzen.

0,1588 g Substanz gaben 0,4392 g CO_2 und 0,0690 g H_2O, entsprechend 75,50 % C und 4,82 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{21}O_2NS$:	Gefunden:
C = 75,91	75,50 %
H = 5,1	4,82 „.

Homologe vom β-Naphtylsulfonacetonitril. Das aus β-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Monochloracetonitril dargestellte Nitril schmilzt bei 95°.

Dimethyl-β-naphtylsulfonacetonitril, $C_{14}H_{13}O_2NS$. Entsteht, wenn man die Dinatriumverbindung vom β-Naphtylsulfonacetonitril in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Jodmethyl erhitzt. Nach vollendeter Umsetzung kann man aus der eingeengten alkoholischen Flüssigkeit durch Wasserzusatz das Reaktionsprodukt in fester Form ausfällen. Die durch etwaiges Jod gelb gefärbte Flüssigkeit entfärbt man mittelst etwas Natriumthiosulfat und kristallisiert schließlich das Nitril aus Alkohol um. Man erhält so das Dimethyl-β-naphtylsulfonacetonitril in Form schneeweißer, seideglänzender Kristallflitterchen vom Schmelzp. 115°.

0,0946 g Substanz gaben 0,2248 g CO_2 und 0,0394 g H_2O, entsprechend 64,81 % C und 4,63 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}O_2NS$:	Gefunden:
C = 64,86	64,81 %
H = 5,01	4,63 „.

Diäthyl-β-naphtylsulfonacetonitril. Als das β-Naphtylsulfonacetonitril mit 2 Mol. C_2H_5ONa und 2 Mol. C_2H_5Br im Kölbchen oder im Rohr in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, gab die von Alkohol

befreite Flüssigkeit einen Rückstand, der nach dem Behandeln mit Wasser ein braunes dickes Öl hinterließ. Das Öl konnte nicht in kristallinische Form gebracht werden. Alle die von uns versuchten Reinigungsversuche führten schließlich nur zu einer dunkelgelben, harzigen, durchsichtigen Masse, von der eine Analyse nicht ausgeführt wurde.

Dibenzyl-β-naphtylsulfonacetonitril, $C_{26}H_{21}O_2NS$. Wird in glatter Umsetzung aus Benzylchlorid und der Dinatriumverbindung des β-Naphtylsulfonacetonitrils erhalten. Aus Alkohol durch Umkristallisieren gereinigt, bildet das Nitril kleine weiße, in Alkohol schwer lösliche Kristallnadeln vom Schmelzp. 177°.

I. 0,0843 g Substanz gaben 0,2354 g CO_2 und 0,0342 g H_2O, entsprechend 76,1 % C und 4,6 % H.

II. 0,2222 g Substanz gaben 0,6158 g CO_2 und 0,0966 g H_2O, entsprechend 75,58 % C und 4,83 % H.

III. 0,1466 g Substanz gaben 0,0842 g $BaSO_4$ = 7,88 % S.

IV. 0,2048 g Substanz gaben bei 22° und 739 mm 6,4 ccm N = 3,44 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{21}O_2NS$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 75,91	76,1	75,58	—	— %
H = 5,1	4,6	4,83	—	— „
S = 7,78	—	—	7,88	— „
N = 3,40	—	—	—	3,44 „.

Als wir β-Naphtylsulfonacetonitril mit 1 Mol. C_2H_5ONa und 1 Mol. Benzylchlorid analog behandelten, entstand ein Reaktionsprodukt, das beim Umkristallisieren die schwer lösliche Dibenzylverbindung vom Schmelzp. 177° zunächst ausschied. Aus der Mutterlauge von diesen Kristallen wurden leichte weiße Kristallnadeln vom Schmelzp. 128° erhalten, die auch nach wiederholtem Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt nicht wesentlich änderten. Da das β-Naphtalinsulfonacetonitril (Schmelzp. 95°) sowie dessen Dibenzylverbindung (Schmelzpunkt 177°) ausgeschlossen sind, so könnte in diesem Produkte, dessen Menge in gereinigtem Zustande allerdings sehr gering war, möglicherweise ein Monobenzyl-β-naphtylsulfonacetonitril (?) vorliegen, da die von uns ausgeführte Schwefelbestimmung annähernd auf diesen Körper stimmt.

0,0394 g Substanz gaben 0,0304 g $BaSO_4$ = 10,58 % S.
Die Formel $C_{10}H_7SO_2.CH(C_7H_7)CN$ verlangt 9,97 % S.

Von dem ψ-Cumylsulfonacetonitril (Schmelzp. 110° bis 111°), das man aus ψ-cumylsulfinsaurem Natrium und Monochloracetonitril gewinnt, haben wir nur eine Diäthylverbindung dargestellt.

Diäthyl-ψ-cumylsulfonacetonitril, $C_{15}H_{21}O_2NS = C_6H_2(CH_3)_3.SO_2.C(C_2H_5)_2CN$. Das aus der Dinatriumverbindung des ψ-Cumylsulfonacetonitrils mit C_2H_5Br bereitete Nitril konnte nicht kristallinisch, sondern nur als Öl gewonnen werden.

0,2116 g Substanz gaben 0,1830 g $BaSO_4$ = 11,87 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{21}O_2NS$:	Gefunden:
S = 11,47	11,87 %.

Homologe vom p-Phenetolsulfonacetonitril. Als Ausgangsmaterial diente das aus Monochloracetonitril und p-phenetolsulfinsaurem Salz bereitete Nitril vom Schmelzp. 141°.

Diäthyl-p-phenetolsulfonacetonitril, $C_{14}H_{19}O_3NS = C_6H_4(OC_2H_5).SO_2.C(C_2H_5)_2.CN$. Entsteht aus der Dinatriumverbindung bei Einwirkung von Bromäthyl bei Wasserbadwärme. Wird aus der eingeengten alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz zunächst ölig abgeschieden und liefert beim Kristallisieren aus wenig Alkohol kleine weiße rhombische Kristalle vom Schmelzp. 81°.

0,1320 g Substanz gaben 0,2880 g CO_2 und 0,0836 g H_2O, entsprechend 59,46 % C und 7,03 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{19}O_3NS$:	Gefunden:
C = 59,78	59,46 %
H = 6,75	7,03 „

Dibenzyl-p-phenetolsulfonacetonitril, $C_{24}H_{23}O_3NS = C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.C(C_7H_7)_2CN$. Wird aus der Dinatriumverbindung und Benzylchlorid gewonnen, scheidet sich aus der eingeengten alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz gut aus und bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol kleine weiße Kristallnadeln vom Schmelzp. 119°.

I. 0,3174 g Substanz gaben 0,8263 g CO_2 und 0,1612 g H_2O, entsprechend 71,03 % C und 5,64 % H.

II. 0,3104 g Substanz gaben 0,1850 g $BaSO_4$ = 8,1 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{23}O_3NS$:	Gefunden: I.	II.
C = 71,11	71,03	— %
H = 5,68	5,64	— „
S = 7,90	—	8,1 „.

Homologe vom o-Anisolsulfonacetonitril. Als Ausgangsmaterial wurde aus Monochloracetonitril und o-anisolsulfinsaurem Natrium bereitetes o-Anisolsulfonacetonitril (Schmelzp. 85°) verwendet.

Diäthyl-o-anisolsulfonacetonitril, $C_{13}H_{17}O_3NS = C_6H_4(OCH_3)SO_2 . C(C_2H_5)_2CN$. Entsteht, wenn man auf die Dinatriumverbindung des Nitrils Äthylbromid einwirken läßt. Zu diesem Zwecke wurden die Komponenten in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang bei Wasserbadwärme im Kölbchen mit Steigerohr behandelt. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Alkohol verdunstet und der Verdunstungsrückstand mit Wasser aufgenommen. Der von Wasser nicht gelöste, ölige Anteil wurde alsdann mit Äther entzogen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach Verdunsten des Äthers das Diäthyl-o-anisolsulfonacetonitril als Öl, das auch nach längerem Aufbewahren keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Eine Schwefelbestimmung bestätigte, daß in dem öligen Produkte das gewünschte Nitril vorlag.

0,3539 g Substanz gaben 0,3078 g $BaSO_4$ = 11,94 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{17}O_3NS$:	Gefunden:
S = 11,98	11,94 %.

Dibenzyl-o-anisolsulfonacetonitril, $C_{23}H_{21}O_3NS = C_6H_4(OCH_3)SO_2 . C(C_7H_7)_2CN$. Benzylchlorid und die Dinatriumverbindung von o-Anisolsulfonacetonitril setzen sich in alkoholischer Lösung glatt um, so daß nach kurzem Erhitzen die Reaktion als vollendet anzusehen ist. Aus der alkoholischen Lösung schied sich das Reaktionsprodukt anfangs ölig aus, wurde aber zum Teil kristallinisch. Nach dem Ausäthern und Umkristallisieren des Verdunstungsrückstandes des ätherischen

Auszuges gewinnt man das Dibenzyl-o-anisolsulfonacetonitril in kleinen, rhombischen Kristallen vom Schmelzp. 123°.

0,2845 g Substanz gaben 0,7418 g CO_2 und 0,1262 g H_2O, entsprechend 71,11 % C und 4,94 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{21}O_3NS$:	Gefunden:
C = 70,66	71,11 %
H = 5,37	4,94 „.

Vom p-Anisolsulfonacetonitril (Schmelzp. 115°) wurde aus der entsprechenden Dinatriumverbindung durch Einwirkung von Benzylchlorid in alkoholischer Lösung die Dibenzylverbindung bereitet.

Dibenzyl-p-anisolsulfonacetonitril, $C_{23}H_{21}O_3NS$. Das analog der o-Verbindung dargestellte, zunächst ölige Nitril kann aus Alkohol in Form kleiner rhombischer Kristalle vom Schmelzp. 119° erhalten werden.

0,1847 g Substanz gaben 0,4757 g CO_2 und 0,0832 g H_2O, entsprechend 70,20 % C und 5,00 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{21}O_3NS$:	Gefunden:
C = 70,60	70,20 %
H = 5,37	5,00 „.

Nachdem durch die genannten Verbindungen der Beweis erbracht ist, daß in den arylsulfonierten Acetonitrilen der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Alkoholradikale ersetzbar ist und zwar der gleichzeitige Ersatz der beiden Wasserstoffatome praktisch leicht ausführbar ist, haben wir es auch versucht, homologe Nitrile darzustellen, in denen nur ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch ein Radikal vertreten ist. Zu diesem Zwecke haben wir feste Mononatriumverbindungen bereitet und diese mit Halogenalkylen zur Reaktion gebracht. Diese Versuche konnten vorläufig nicht abgeschlossen werden, sind daher nur als orientierende anzusehen. So viel steht jedenfalls fest, daß die Darstellung einer solchen homologen Verbindung, bei der nur 1 Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch ein Radikal ersetzt ist, schwierig gelingt. Bei der Beschreibung des Dibenzyl-β-naphtalinsulfonacetonitrils haben wir darauf hingewiesen, daß möglicherweise ein Monobenzyl-β-naph-

talinsulfonacetonitril entsteht, wenn man auf β-Naphtalinsulfonacetonitril 1 Mol. Benzylchlorid in Gegenwart von 1 Molekül C_2H_5ONa reagieren läßt, doch ist die Ausbeute der eventuellen Monobenzylverbindung, die neben der Dibenzylverbindung entsteht, so gering, daß wir uns mit einer Schwefelbestimmung begnügen mußten, die allerdings nicht gegen unsere Annahme spricht.

Mononatriumverbindung vom p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_6H_4(Cl)SO_2.CH(Na)CN$. Zur Darstellung dieser Verbindung lösten wir p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül C_2H_5ONa auf und fügten wasserfreien Äther bis zur starken Trübung der Flüssigkeit hinzu. Hierbei schied sich ein hygroskopisches, schmutzig weißes Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit wasserfreiem Äther im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse ergab einen für eine Mononatriumverbindung stimmenden Na-Gehalt.

0,3696 g Substanz gaben 0,1142 g Na_2SO_4, entsprechend 10 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(Cl)SO_2.CH(Na)CN$:	Gefunden:
Na = 9,7	10 %.

Als wir auf diese Mononatriumverbindung in ätherischer Suspension 1 Mol. Benzylchlorid bei Wasserbadwärme einwirken ließen, schien eine Umsetzung nicht zu erfolgen. Als außer dem Äther noch absoluter Alkohol zugefügt und das Erwärmen noch einige Stunden lang fortgesetzt wurde, gelangten wir schließlich zu einer kleinen Menge einer kristallinischen, bei 117° schmelzenden Substanz. Die Ausbeute an diesem gereinigten Reaktionsprodukte war für eine Analyse zu gering, es ließ sich deshalb nicht entscheiden, ob in dieser bei 117° schmelzenden Verbindung die reine Monobenzylverbindung vorgelegen hat, oder ein Gemisch von Mono- und Dibenzylverbindung. Nicht besser war ein Versuch, den wir mit der Mononatriumverbindung des p-Brombenzolsulfonacetonitrils ausführten.

Mononatriumverbindung vom p-Brombenzolsulfonacetonitril, $C_6H_4(Br)SO_2.CH(Na)CN$. Einige Gramm Brombenzolsulfonacetonitril wurden mit der für 1 Atom Na berechneten Menge C_2H_5ONa in Lösung gebracht und durch Zufügen von wasserfreiem Äther die Natriumverbindung ab-

geschieden. Dieselbe fiel zunächst ölig aus, wurde aber nach kurzem schwachen Erwärmen der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit fest und bildet nach dem Sammeln, Nachwaschen mit Äther und Trocknen im Exsikkator ein gelblichweißes, hygroskopisches Pulver. Die Analyse bestätigte, daß die gewünschte Mononatriumverbindung vorlag.

0,1314 g Substanz gaben 0,0325 g Na_2SO_4, entsprechend 8,01 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(Br)SO_2.CH(Na)CN$:	Gefunden:
Na = 8,16	8,01 %.

Analog dem vorigen Versuche wurde eine Umsetzung der Mononatriumverbindung mit 1 Mol. Benzylchlorid versucht. In Gegenwart von absolutem Äther schien auch hier eine Reaktion nicht stattzufinden. In absolut alkoholischer Flüssigkeit trat hingegen Reaktion ein und wir konnten schließlich eine kleine Menge einer schwach gelblich gefärbten, aus kleinen Kriställchen bestehenden Substanz vom Schmelzp. 104° isolieren. Die Elementaranalyse (63,55 % C und 4,08 % H) spricht weder für eine Mono- noch für eine Dibenzylverbindung. Auch kann dem Schmelpunkte nach das regenerierte Nitril nicht vorliegen. Möglicherweise handelt es sich vielleicht um ein Spaltungsprodukt von Brombenzolsulfonacetonitril oder dessen Benzylhomologen.

Verseifungsversuche einiger arylsulfonierter Acetonitrile sowie alkylierter, arylsulfonierter Acetonitrile. Diese noch nicht zum Abschluß gebrachten Versuche lassen erkennen, daß mit dem Eintritt von Alkoholradikalen in die arylsulfonierten Acetonitrile die Verseifbarkeit wesentlich erschwert wird. Um einen Maßstab hierfür zu gewinnen, haben wir einige arylsulfonierte Acetonitrile, die in dieser vorliegenden Arbeit als Ausgangsmaterialien Verwendung gefunden haben, verseift und sind hierbei zu schon bekannten arylsulfonierten Essigsäuren gelangt. Solche sind, wie eine frühere Arbeit, die von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Chr. Budde[1]) ausgeführt ist, lehrt, leicht zu erhalten, wenn man arylsulfonierte Essigsäureester mit kalter Natronlauge verseift

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 130.

und aus der Lösung des gebildeten Natriumsalzes die freie arylsulfonierte Essigsäure durch Mineralsäurezusatz zur Abscheidung bringt.

Die arylsulfonierten Acetonitrile werden nun bedeutend schwieriger verseift als die entsprechenden Essigsäureester. Da, wie aus den oben angeführten Versuchen ersichtlich, diese Nitrile sich gegen Natronlauge ziemlich beständig erweisen, so haben wir zu ihrer Verseifung dieselben in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure im Rohr einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Nach diesem Verfahren gelang es, Benzolsulfonacetonitril zu Benzolsulfonessigsäure (Schmelzp. 112,5°), α-Naphtalinsulfonacetonitril zu α-Naphtalinsulfonessigsäure (Schmelzp. 168°) zu verseifen. Daß man solche Nitrile aber auch durch längeres Erhitzen mit wässriger Natronlauge verseifen kann, lehrte ein Versuch, bei dem p-Brombenzolsulfonacetonitril durch längeres Erhitzen mit Natronlauge über freier Flamme in p-Brombenzolsulfonessigsäure (Schmelzp. 143°) übergeführt werden konnte.

Wir haben nun auch bei den Alkylderivaten von arylsulfonierten Acetonitrilen die verseifende Wirkung von rauchender Salzsäure, von Schwefelsäure, Alkalilauge usw. versucht und mußten hierbei bemerken, daß nach Einführung von Alkoholradikalen die arylsulfonierten Acetonitrile ihrer Verseifung noch größere Schwierigkeiten entgegensetzen, so daß wir zuweilen unsere Ausgangsmaterialien ganz oder teilweise zurückerhielten. Dies war beispielsweise der Fall, als wir Dimethyl-β-naphtalinsulfonacetonitril mit einer nahezu konz. Schwefelsäure 1 Tag lang im Rohr auf 120°—150° erhitzten. Es war hierbei das Nitril nur partiell verseift. Dasselbe Nitril blieb bei längerem Erhitzen mit 40prozent. wässriger Kalilauge unverändert. Längeres Erhitzen mit 15prozent. alkoholischer Kalilauge bewirkte eine teilweise Verseifung und führte ein solcher Versuch schließlich zu einer Säure, deren Baryumsalz 19,50% Ba bei der Analyse ergab, während ein Baryumsalz der Säure, welche bei Verseifung des Dimethylnaphtalinsulfonacetonitrils entstehen müßte, gemäß der Formel, $[C_{10}H_7SO_2C(CH_3)_2COO]_2Ba$, einen Baryumgehalt von 19,82% verlangt.

Analog verliefen Verseifungsversuche, die wir mit ver-

schiedenen Nitrilen unter Zuhilfenahme der verschiedensten Verseifungsmittel ausführten.

Wie eingangs der Arbeit schon hervorgehoben ist, setzen nun die Alkylderivate der untersuchten arylsulfonierten Acetonitrile nicht bloß ihrer Verseifung, sondern auch der Anlagerung von H_2S und NH_2OH einen gewissen Widerstand entgegen. Daß es aber trotzdem gelingt, auch solche Anlagerungen noch zu erzielen, mag die Darstellung einiger Thioamide lehren.

Versuche der Anlagerung von H_2S an Alkylderivate arylsulfonierter Acetonitrile. Diese Anlagerung wurde durch Einwirkung von H_2S auf die alkoholische, mit alkoholischem Ammoniak versetzte Lösung des Nitrils ausgeführt.

Als wir Diäthyl-p-brombenzolsulfonacetonitril unter obigen Bedingungen in der Kälte behandelten, konnte nur das unveränderte Nitril zurückgewonnen werden. Zu dem gleichen Resultate kamen wir, als die analog behandelte Substanz im Rohr einen Tag lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde.

Hingegen gelangten wir zu einem Dipropylbenzolsulfonthioacetamid, $C_6H_5SO_2.C(C_3H_7)_2.CSNH_2$, als wir den öligen Dipropylkörper des Benzolsulfonacetonitril mit alkoholischem Schwefelammon 1 Tag lang im Rohr bei Wasserbadwärme erhitzten. Wir erhielten bei dieser Behandlung aus dem Nitril einen gelblichen voluminösen Körper, in dem, der Analyse gemäß, das gewünschte Thioamid vorzuliegen scheint.

0,0408 g Substanz gaben 0,0642 g $BaSO_4$, entsprechend 21,6 % S.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5SO_2.C(C_3H_7)_2.CSNH_2$:	Gefunden:
S = 21,4	21,6 %.

Dem vorigen Produkt analog wurde aus Dibenzyl-p-anisolsulfonacetonitril das Dibenzylanisolsulfonthioacetamid, $C_6H_4(OCH_3)SO_2.C(C_7H_7)_2CSNH_2$, dargestellt. Dasselbe bildet sehr kleine, lockere, gelblichweiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 114°.

0,0824 g Substanz gaben 0,0930 g $BaSO_4$, entsprechend 15,50 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{23}O_3NS_2$:	Gefunden:
S = 15,06	15,5 %.

Auch aus Diäthyl-p-(bezw. o-)anisolsulfonacetonitril scheint bei analoger Behandlung ein Thioamid gebildet zu werden, doch war bei diesen Versuchen die Menge der gewonnenen Reaktionsprodukte für eine Analyse nicht ausreichend. Viele Nitrile eigneten sich von vornherein wegen ihrer nicht ausreichenden Löslichkeit in Alkohol nicht zu Versuchen der Darstellung von Thioamiden.

Versuch der Anlagerung von Hydroxylamin an Dibenzylbenzolsulfonacetonitril. Als das genannte Nitril in alkoholischer Lösung mit konz. wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin bezw. Na_2CO_3 längere Zeit bei Wasserbadwärme behandelt wurde, konnte nur unverändertes Nitril aus der Reaktionsflüssigkeit isoliert werden. Zu demselben Resultat gelangten wir, als das Erhitzen im geschlossenen Rohre einen Tag lang im Wasserbade ausgeführt wurde. Die in das Benzolsulfonacetonitril eingeführten Benzylgruppen setzen also der Anlagerung einen gewissen Widerstand entgegen. Weitere Nitrile sind vorläufig in dieser Richtung noch nicht untersucht.

Herrn Daniel Lagerlöfs „Antwort";

von

Julius Thomsen.

In diesem Journal, 71, 172, habe ich die „thermochemischen Studien" Lagerlöfs besprochen. Wer diesen kleinen Aufsatz aufmerksam durchliest, wird sich wohl eine selbständige Meinung bezüglich des Wertes dieser Studien bilden können. Herr Lagerlöf gibt nicht neue experimentelle Daten, denn seine Studien sind nicht im Laboratorium, sondern am Schreibtische durchgeführt und zwar in höchst eigentümlicher Weise, wie er es selbst mitgeteilt hat.

Seine Studien beschäftigen sich nur mit einem ganz kleinen Abschnitte der Thermochemie, nämlich mit der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe, auf welche seine Aufmerksamkeit durch einen „Zufall" gelenkt wurde. Aus dem ihm vom Anfang an zufällig vorliegenden, dürftigen Material entwickelte er Hypothesen, welche sofort durch Vortrag und Publikation der wissenschaftlichen Welt vorgelegt wurden, und erst dann begann er sich mit der Literatur des Gegenstandes bekannt zu machen. Das hier vorliegende große Material wurde sofort im Lichte seiner Hypothesen kritisiert. Aus diesen Studien folgt dann schließlich, daß die Verbrennungswärme überall ein Multiplum von 3,6 Kal. sei, gleichgültig, ob ein gasförmiger Körper, z. B. Wasserstoff, ein flüssiges Produkt gibt, oder ein fester Körper, z. B. Kohlenstoff, ein gasförmiges Verbrennungsprodukt bildet. Da die experimentellen Daten für Wasserstoff und Kohlenstoff nicht Multipla von 3,6 Kal. sind, wurden dieselben willkürlich geändert.

Meiner Meinung zufolge ist die der ganzen Arbeit Lagerlöfs zugrunde liegende Hypothese unzulässig, und die aus derselben abgeleiteten Resultate sind wertlos.

In diesem Journal, 72, 80, gibt Herr Lagerlöf nun eine „Antwort" auf meinen Aufsatz bezüglich seiner „Studien"; die-

selbe ist, wie seine besprochenen Abhandlungen, in aller Eile abgefaßt und deshalb auch sehr voluminös geworden (25 Druckseiten). Einen größeren Teil derselben hätte er sich ersparen können, wenn er meinen Aufsatz aufmerksam durchgelesen hätte; er würde dann z. B. S. 179 gesehen haben, daß x und $f.c$ nur verschiedene Beziehungen für dieselbe Größe sind, nämlich für den Anteil der Verbrennungswärme einer gasförmigen Verbindung, welcher jedem Kohlenstoffatom der Verbindung entspricht.

Die Antwort Lagerlöfs zeigt, daß derselbe nicht für Belehrung zugänglich ist; er beharrt auf seinen Hypothesen und Postulaten und bringt nichts Neues vor. Eine eingehende Besprechung derselben würde zu einer Wiederholung des Inhaltes meines Aufsatzes führen, wodurch dieses Journal in unnötiger Weise belästigt werden würde, zumal als der aufmerksame Leser meines besprochenen Aufsatzes in demselben die nötige Beleuchtung der „Antwort" Lagerlöfs vorfinden wird.

Ich werde deshalb Herrn Lagerlöf nicht in seinen Studien stören, hoffe jedoch, daß derselbe, wenn er in seinen Studien etwas weiter vorgerückt und sein jugendlicher Übermut etwas abgestumpft sein wird, zu reiferen Gedanken, als die bisher vorliegenden, gelangen werde.

Kopenhagen, September 1905.

Quantitative Bestimmung des Formaldehydes;

von

Carl Goldschmidt.

Geschieht durch Wägung von in alkalischer Lösung abgeschiedenem Silber, Gold oder Quecksilber.

Ferner ist die Methode von Wert mit Anilin[1]), welches mit Formaldehyd in quantitativer Ausbeute Anhydroformaldehydanilin liefert. Leglers Methode gründet sich auf die Bildung von Hexamethylenamin durch Einwirkung von NH_3; auf $6CH_2O$ werden $3NH_3$ gerechnet, wenn man bei der Ammoniaktitration Methylorange oder Cochenille als Indikator benutzt.[2])

Man kann auch salzsaures Hydroxylamin zur quantitativen Bestimmung benutzen: durch Titration mit Methylorange läßt sich nachweisen, daß alle Säure in Freiheit gesetzt ist.

$$NH_2OH + HCl + CH_2O = H_2O + HCl + CH_2NOH.$$

CH_2O kann auch quantitativ bestimmt werden[3]) durch $KClO_3$ und $AgNO_3$.

5 ccm CH_2O-Lösung werden mit 1 g $KClO_3$, 3 g HNO_3, 50 ccm einer $^1/_{10}$-Normalsilberlösung in verschlossener Flasche $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; wenn sich die Flüssigkeit über dem AgCl nicht mehr trübt, ist die Reaktion zu Ende. Nach dem Erkalten titriert man in demselben Gefäß die überschüssige Ag-Lösung mit $^1/_{10}$-Normalrhodammoniumlösung.

$$HClO_3 + 3CH_2O = HCl + 3HCOOH$$
$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3.$$

1 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung = 0,009 g CH_2O.

---

[1]) Compt. rend. **116**, 891—894.
[2]) Ber. **1889**, 1929, 1565.
[3]) Arch. Pharm. **234**, 634.

Neben anderen Aldehyden läßt sich Formaldehyd bestimmen durch die leichte Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung mittels Jod.

$$CH_2O + 2J + 2NaOH = 2H_2O + 2NaJ + HCOOH.$$

Es wird mit Jodlösung gemischt und Natronlauge hinzugefügt, bis die Flüssigkeit gelb ist. — Dann wird nach zehn Minuten mit Salzsäure übersättigt und der ausgeschiedene Rest des Jodes bestimmt.[1])

Auch die Eigenschaft von CH_2O, sofort KCN zu addieren, welches mit $AgNO_3$ nicht ausfällt, wird zur quantitativen Bestimmung benutzt.

Setzt man zu 3 g der zu bestimmenden CH_2O-Lösung 25 ccm Normalnatronlauge und 50 ccm säurefreies 3 prozent. H_2O_2 hinzu und titriert zurück mit Doppelnormalschwefelsäure, so wird der Prozentgehalt an CH_2O gefunden, wenn man die Anzahl der von der entstehenden Ameisensäure verbrauchten ccm NaOH mit 6 multipliziert. (Siehe die Schrift: Formaldehyd, Bonn 1903).

---

[1]) Ztschr. anal. Chem. 1897, 36, S. 18 u. 21.

Zur Dissoziation der Elektrolyte;[1])

von

C. Hensgen.

Das Ludwig'sche Phänomen und das isotonische Gleichgewicht.

5. Van't Hoff gibt auf Grund der unter dem Namen des Ludwig'schen Phänomens bekannten Erscheinung — wonach in einer homogenen „Salzlösung" bei partieller Temperaturänderung Konzentrationsänderungen eintreten sollen, — eine Erklärung, die, wie der Vorgang selbst auch ein besonderes Interesse beansprucht und eine besondere Bedeutung erlangt hat.

Indem van't Hoff in diesen angegebenen „Konzentrationsänderungen" einen Beweis dafür sieht, daß es sich um ein gleiches Verhalten wie bei den Gasen handle, der osmotische Druck hier dieselbe Rolle spiele, erklärt er, wie infolge der Wirkung desselben notwendig die Konzentrationsänderung auch eintreten müsse. Ausgehend von den später in gleicher Richtung von C. Soret ausgeführten experimentellen Untersuchungen berechnete van't Hoff dann aus der bei einer Temperatur (in einer Schicht) „beobachteten Konzentration" die Größe der bei der andern Temperatur in einer neben- resp. überliegenden Schicht notwendig eintretenden neuen Konzentration.

Der Berechnung eingetretener Isotonie liegt die Formel zu Grunde:

[I] $$c^{2}) = \frac{(T + t^{n}) \cdot c}{T + t^{h}} .^{3})$$

---

[1]) Als Fortsetzung der unter gleichem Titel in diesem Journal 1901, 63, 554 erschienenen vorläufigen Mitteilung.

Numerierung der Schriftabschnitte und Tabellen anschließend an diesen früheren Text.

[3]) t^{n} die niedere, t^{h} die höhere Temperatur, c die beobachtete höhere Konzentration.

6. C. Soret[1]) gibt für das Kupfersulfat bei Temperaturdifferenzen nach seinen Versuchen von

15,8° und 78,0°

die Konzentrationswerte zu

17,332 und 14,039, sowie
29,867 „ 23,871

als gefunden an.

Nach der obigen Formel berechnen sich daher ausgehend von den für 15°—18° angegebenen Werten für eine auf 78° erwärmte obere Schicht die Konzentrationen zu

$$\frac{(T+18).17{,}332}{T+78} = 14{,}369,$$

und

$$\frac{(T+18).29{,}867}{T+78} = 24{,}761.$$

Diese auffallende Übereinstimmung einerseits (van't Hoff gibt unter Annahme der abgerundeten Temperaturzahlen von 20° und 80° die entsprechend berechneten Konzentrationen von 14,3 und 24,8) und das von mir andererseits beobachtete abweichende Verhalten des Kupfersulfates gegen Wasser überhaupt hat mich veranlaßt, diesen Widerspruch zwischen meinen analytisch erhaltenen Resultaten und der Annahme, welche die Voraussetzung für das isotonische Verhalten bildet, zu beseitigen und den Vorgang selbst näher zu verfolgen und aufzuklären.

Eine solche nähere Verfolgung des experimentellen Teils schien mir um so notwendiger, als das ganze Gebiet der sogenannten Diffusionserscheinungen, sowie der Lehre vom osmotischen Drucke in innigen Beziehungen zu allen neueren Theorien und Erklärungen über die Natur der Salzlösungen und zu deren Verhalten stehen[2]), so daß auch der erwähnten Beweisführung von van't Hoff eine besonders große Bedeutung zugemessen werden mußte.

7. Die Mitteilungen von C. Ludwig[3]) über die von ihm zuerst gemachten und an und für sich auch gewiß interessanten

---

[1]) Arch. sc. phys. Genève [3] 2, 48 (1878), und Ann. chim. phys., Paris [5] 22, 239 (1881).

[2]) Siehe Ostwald-Pupin, Abschnitt 76.

[3]) Wiener Akad. Wiss. 20, 539 (1856).

Beobachtungen sind sehr dürftig und lassen über die Art der Herstellung der Lösungen, Feststellung der Gehalte (es handelt sich hier nur um kurze Angaben über Beobachtungen am Natriumsulfat) nichts erkennen und feststellen.

Ebensowenig enthalten die Originalmitteilungen von C. Soret[1]) irgend welche Angaben über die Gehaltsbestimmungen vor und nach den Versuchen. Es ist anzunehmen, daß einfach die beobachteten Unterschiede im spezifischen Gewichte festgestellt und auf Konzentrationsänderungen umgerechnet worden sind.

8. Svante Arrhenius[2]) hat später Untersuchungen in gleicher Richtung angestellt, aber auch in dieser Arbeit ist keine einzige Analyse angegeben.

9. R. Abegg[3]) kam auf diese Versuche zurück, gibt in der Veröffentlichung seiner Arbeiten jedoch gleich selbst an, daß quantitative Bestimmungen überhaupt nicht ausgeführt wurden. Die von Abegg auf Grund seiner und der Ergebnisse von Arrhenius gezogene Schlußfolgerung, daß die einfache van't Hoffsche Theorie nicht ausreiche, und die Annahme, daß kaltes und warmes Wasser hierbei auch noch als Stoffe von verschiedener physikalischer Natur fungieren bietet eines der vielen Beispiele, wo Erklärungen und Annahmen über die Salzlösungen sich zu einem immer mehr komplizierendem Bilde von der Konstitution der sogenannten Salzlösungen verdichtet haben, statt umgekehrt Einfachheit und Klarheit zu schaffen.

Es zieht sich diese Methode von Erklärungen ohne genügende materielle Unterlagen mittelst Analysen[4]) durch fast alle physikalisch-chemischen Arbeiten, welche die Salzlösungen betreffen, hin, und sie entspringt eben der Annahme, unter Vernachlässigung genauer gewichtsanalytischer Bestimmungen, alle Ergebnisse nunmehr immer auf Vorgänge innerhalb angenommener Mengen von Neutralsalzen in Lösung zurückzuführen und hiernach passende und entsprechende Er-

[1]) A. a. O.
[2]) Öfersigt of Kongl. V. Akad. För., Stockholm, Nr. 2 (1894).
[3]) Ztschr. physik. Ch. 26, 161 (1898).
[4]) Siehe Abschnitt 76.

klärungen zu schaffen, während die tatsächlich zum Experiment verwandten Stoffmengen andere waren.

10. Die Annahme von C. Ludwig, diese Erscheinung angeblicher partieller Konzentrationsänderungen als Vorgänge der Diffusion aufzufassen[1]) und die weitere von van't Hoff, diese Vorgänge mit Zuziehung des osmotischen Druckes durch den Eintritt isotonischen Gleichgewichts zu erklären, gilt im großen und ganzen auch heute noch vielfach als die richtige Erklärung für derartige Erscheinungen, und wir sehen ja daher auch, daß bei ferner stehenden Arbeiten auf diese Anschauung, als zu Recht bestehend, zurückgegriffen wird.[2])

Nun ergibt sich aus der Vergleichung der Zahlenwerte über den Einfluß des Wassers beim „Lösen" des Kupfervitriols, beim Verdünnen und beim Erwärmen solcher sogenannten Lösungen an sich ohne weiteres, daß in den Formulierungen, welche den Vorgang der Diffusion und die Vorgänge der Osmose wiedergeben sollen, jene Formeln — da die Gehalte ganz andere sind — eine falsch angenommene, nicht bestimmte Wertgröße enthalten, so daß dies zu den weitgehendsten Irrtümern führen mußte.

11. Der Formulierung von Fick[3]) liegt die folgende Annahme zugrunde. Beträgt in einem Gefäße mit senkrechten Wänden die Konzentration einer Lösung an der Stelle x im ganzen Querschnitte c, an der Stelle $x + dx$ dann $c + dc$, so ist die Menge gelöster Substanz, die in der Zeit t durch den Querschnitt q geht,

[II] $$S = k q t \frac{dc}{d\pi}.$$

Der Wert, der dem Zeichen K als Diffusionskonstante beigelegt wird, entspricht aber gar nicht bei Salzlösungen

---

[1]) Der Titel der Arbeit lautet auch dementsprechend: Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. A. a. O. Auch die Auffassung von Soret findet sich in dem Titel seiner Arbeit in gleichem Sinne wiedergegeben: Sur l'état d'equilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées a des températures différentes. A. a. O.

[2]) Z. B. Des Coudres, Wied. Ann. 52, 191 (1894).

[3]) Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

den tatsächlichen Verhältnissen, da die Werte von c bereits zu Beginn der Diffusion unrichtig angenommen sind und im Verlaufe des als Diffusion bezeichneten Vorganges fortdauernd ganz wesentliche und andere Quantitätsveränderungen erfahren als bisher angenommen und in den Formulierungen zum Ausdruck gebracht wurde, weil eben nirgends durch genaue quantitative Bestimmungen die Gehalte in den Schichten bestimmt worden sind.

Hieraus folgt, daß alle die berechneten Diffusionskoëffizienten falsch sind, da dieselben in ihrer Ableitung natürlich auf angenommene Konzentrationswerte, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden sind, bezogen wurden.

Hierauf werde ich bei der Behandlung der Versuche über Diffusion und Osmose, der Bestimmung der Diffusionskoëffizienten und der osmotischen Äquivalente, in Gegenüberstellung mit Analysenzahlen noch genügend später zurückkommen. Es wird sich zeigen, und läßt sich durch die Analysen verfolgen, daß sowohl bei der Diffusion wie bei der Osmose sogenannter Neutralsalzlösungen stets eine fortlaufende Gleichgewichtsstörung und stetige Änderung in dem Komponentenverhältnis im Gelösten eintritt, so daß die getroffenen Versuchsanordnungen, sowie die natürlich gegebenen Bedingungen bei solchen Vorgängen der Diffusion oder Osmose lediglich nur als künstliche oder natürliche Widerstände oder Verzögerungsmittel eines Endgleichgewichtszustandes zu betrachten sind, dem die Massenwirkung zwischen den Komponenten bei den gegebenen übrigen Bedingungen (Temperatur, Druck etc.) zustrebt.

Es ergeben auch die Versuche mit sogenannten halbdurchlässigen (semipermeablen) künstlichen Häuten, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, auf welcher Seite dieselben z. B. am Boden der zu den Osmose-Versuchen dienenden Tonzylinder hergestellt werden, und bei der Besprechung und Untersuchung der bezüglichen Versuche, die ja für die neueren chemischen Theorien zu einer so großen Bedeutung gelangt sind, werde ich die Gründe dafür angeben. Das aber kann ich bereits hier schon mitteilen, daß der Druck lediglich zufolge der Volumvermehrung durch das eindringende Wasser erzeugt wird,

indem fortdauernd an der Grenzschicht im Innern des Gefäßes chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Zersetzung des Inhaltes stattfinden. Die Bemerkung von Lothar Meyer[1]) ist vollkommen berechtigt.

12. Daß durch die Art der bisherigen Gehaltsbestimmung bei Diffusionsversuchen oder osmotischen Vorgängen alle derartigen wirklich stattfindenden Massenänderungen im Komponentenverhältnis niemals aufzufinden sind, ist einleuchtend, denn die von Schmidt[2]) zuerst wohl als einfach eingeführte Form der Bestimmung aus dem spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten beruht eben auf einer falschen Annahme. Aber auch die alte Methode der Bestimmung, deren sich Jolly[3]) bediente, bedingt die stete Äquivalenz der Komponenten der Salze in den Diffusaten, denn die Bestimmungen des osmotischen Äquivalentes aus dem Werte

[III] $$\frac{W' - W}{Z - Z'},$$

d. h. aus dem Verhältnis vom Wasserstrom zum Salzstrom setzen voraus, daß W das Gewicht des Wassers im Osmometer, Z das Gewicht an Salz und Z' und W' die entsprechenden Gewichte nach der Osmose wiedergeben, während die Gehalte, d. h. die Zusammensetzung der Flüssigkeiten aus den einfachen Wägungen der Apparatenteile des Osmometers gar nicht ableitbar sind.

13. Wie beim Ludwig'schen Phänomen (dem Soret'schen Prinzip) in erster Linie zur Erklärung der eigentümlichen Vorgänge festzustellen war, in welcher Weise das dem Versuche unterworfene Gelöste sich wirklich genau zusammensetze und wie es sich im ganzen allein einer Temperaturänderung gegenüber verhält, so hätte bei allen Versuchen zur Erklärung der Diffusionsvorgänge und der

[1]) Ann. Phys. N. F. 46, 168 (1892). Auf die bezüglichen Erörterungen mit van't Hoff und Dieterici komme ich noch zu sprechen.

[2]) Schmidt, Pogg. Ann. 99, 368.

[3]) Jolly, Ztschr. f. rat. Medizin VII (1849).

osmotischen Effekte doch genau quantitativ festgestellt werden sollen, wie die Versuchslösungen überhaupt sich gegen weitere Mengen an Wasser bei ungehinderter vollkommener Berührung d. h. Mischung an und für sich schon verhalten. In meiner vorläufigen Mitteilung enthält bereits eine Auswahl von Belegen eine Reihe Zahlenwerte, welche beim Kupfersulfat diese weiter eintretenden Änderungen im Gehalt- und Komponentenverhältnis erkennen lassen.

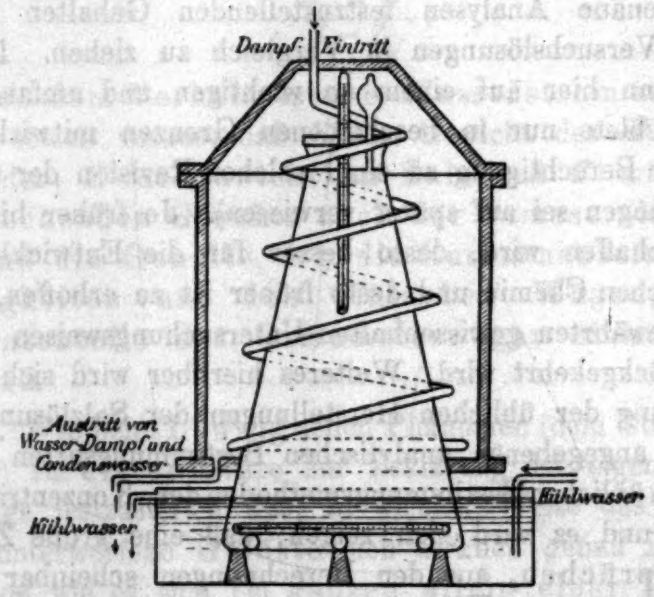
Es ist selbstverständlich, daß ich beim Hinweis auf spätere Mitteilungen — in welchen ich die Experimentalwerte physikalisch-chemischer Untersuchungen bei verschiedenen Salzlösungen mit den von mir gefundenen Zahlenwerten der Analysen solcher „Lösungen" in Vergleich ziehen werde — mir damit keineswegs ein so umfangreiches Arbeitsgebiet vorbehalten will. Im Gegenteil benutze ich hier gleich die Gelegenheit an alle, die es angeht, die Bitte zu richten, die eigenen erhaltenen Experimentalwerte nun auch einmal mit den durch genaue Analysen festzustellenden Gehalten der benutzten Versuchslösungen in Vergleich zu ziehen. Der einzelne kann hier auf einem so wichtigen und umfangreichen Arbeitsgebiete nur in bescheidenen Grenzen mitwirken, betreffs der Berechtigung zu einer solchen Revision der Gehaltsbestimmungen sei auf später verwiesen). Je früher hier Klarheit geschaffen wird, desto besser für die Entwicklung der theoretischen Chemie und desto früher ist zu erhoffen, daß zu den altbewährten gewissenhaften Untersuchungsweisen früherer Zeit zurückgekehrt wird. Weiteres hierüber wird sich bei der Behandlung der üblichen Herstellungen der Salzlösungen, sowie der angegebenen analytischen Bestimmungsarten und der allgemein üblichen Bestimmungsmethoden der „Konzentrationen", ergeben und es wird sich zeigen, daß eine große Zahl von Widersprüchen, aus den Berechnungen scheinbar hervorgehende Unstimmigkeiten, die abweichend erhaltenen Gehaltswerte, Verschiebungen der Gehaltsgrößen durch Zeit, Temperatur etc. eine einfache und befriedigende Erklärung finden, wenn die Verschiebungen der Komponentenverhältnisse bei dem Vorgang der „Lösung" von festem Neutralsalz ihre Berücksichtigung finden durch die quantitativen Bestimmungen der Gehalte an diesen Komponenten.

14. Im Folgenden teile ich die Versuche mit, welche von mir im Anschluß an die Versuche von Ludwig, Soret, Abegg und Arrhenius ausgeführt wurden.

In der Tabelle VIII findet sich das zur Beurteilung des Vorganges bei der partiellen Temperaturänderung einer „Lösung“ von Kupfersulfat nötige Material zusammengestellt. Die Lösung befand sich, wie bei den Versuchen von Arrhenius, im Glasrohr.

Die Zahlenwerte der Tabelle IX gehören zu einem Versuch, welcher angestellt wurde, um eine möglichst große Flüssigkeitsmenge der partiellen Temperaturänderung unterwerfen zu können und zugleich der unteren Schicht eine recht große Oberfläche gegen das Kühlwasser zu geben.

Die Anordnung dieser Versuchseinrichtung ist aus der schematischen Zeichnung ersichtlich. Benutzt wurde ein hoher Erlenmeyer-Kolben, dessen Boden in kaltem Wasser stand.



Durch eine kleine Luftschicht getrennt, befand sich über dem Kühlwasser der aus mehreren Stücken zusammengesetzte, mit Asbest verkleidete Dampfmantel. Der Dampf wurde durch ein spiralförmig gewundenes, mit kleinen Öffnungen versehenes Messingrohr zugeführt. Ein Thermometer zeigte die Temperatur in der oberen Schicht an, ein am Boden des Kolbens

liegendes die niedere Temperatur. Nach dem Versuche wurden fünf verschiedene Schichten abgetrennt und dieselben gesondert analysiert.

(Tabellen VIII und IX siehe folgende Seiten.)

Die Versuchslösungen selbst zeigen also (in Übereinstimmung mit allen früheren Bestimmungen von mir) schon ein Ungleichheitsverhältnis von Basis zu Säure und dieses Verhältnis $SO_3 > CuO$ erfährt in der erwärmten Schicht eine beträchtliche Zunahme. Die Gründe, weßhalb in der abgekühlten Schicht das Verhältnis $SO_3 > CuO$ so beträchtlich abgenommen, daß es sich sehr dem Äquivalenzverhältnis $CuO : SO_3 = 1:1$ nähert, werden wir noch kennen lernen.

In den Diagrammen habe ich die Verschiebungen in dem Komponentenverhältnisse der Schichten aus dem Versuche Tabelle IX nochmals in einfacher Weise zur Anschauung gebracht.

Das obere Diagramm zeigt unter *A* die in der Versuchslösung bereits vorhandene Beziehung der Mengen an CuO und SO_3 in Milligrammen für 100 g Lösung und unter I—V die in den entsprechenden Schichten vor sich gegangenen Änderungen in diesen Mengenverhältnissen, wenn die Analysenwerte auf die gleich große Vergleichsmenge von 100 gr umgerechnet werden.

Das untere Diagramm dagegen zeigt das Verhältnis der Moleküle SO_3 zu CuO in den entsprechenden Schichten und der vorstehenden Versuchslösung (A).

Es ist hier deutlich das Anwachsen des Gehaltes an SO_3 mit allmählicher Abnahme bis unterhalb des Gehaltes im Moleküle der Versuchslösung zu erkennen.

Daß hier in beiden Diagrammen die Kurven für SO_3 ziemlich gleichwertig verlaufen, entspricht den günstigen fast gleichen Molekulargewichten von CuO und SO_3.

Daß daher gerade das Kupfersulfat sehr geeignet ist für die Untersuchungen betreffend die Massenwirkung, werden wir später noch kennen lernen.

Tabelle VIII.

Zusammensetzung der Lösung vor und nach der partiellen Temperaturänderung und die zugehörigen Volumgewichte.

Herstellungstemperatur der Lösung 15°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Temperatur	Zusammensetzung der Lösungen nach Analysen						Vergleichswerte für 100 g-Lösung					Beobachtete Volumgewichte
		Angewandte Mengen	bestimmt		berechnet			in Grammen			Molekül-Gramme	Mol.-Verhältnis	
			Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O			
A) Versuchslösung hergestellt bei 15°. (Vor der partiellen Temperaturänderung.)													
		—	0,1988	—	0,1987	—	—	1,6098	—	—	0,02038	1,0	—
15	15°	12,3406	—	0,6092	—	0,2089	—	—	1,6919	—	0,02129	1,044	1,03250
		—	—	—	—	—	11,9330	—	—	96,6983	5,408	265,3	—
		—	0,2314	—	0,2313	—	—	1,6152	—	—	0,02045	1,0	—
16	„	14,3190	—	0,7113	—	0,2439	—	—	1,7032	—	0,02143	1,047	1,03255
		—	—	—	—	—	13,8438	—	—	96,6816	5,407	264,4	—
		—	0,2299	—	0,2298	—	—	1,6099	—	—	0,02038	1,0	—
17	„	14,2114	—	0,7045	—	0,2416	—	—	1,6998	—	0,02140	1,050	—
			—	—	—	—	13,7400	—	—	96,6903	5,408	265,3	—

B) Obere, auf 98° erwärmt gehaltene Schicht (nach Abkühlung auf 15°).

B) Obere, auf 98° erwärmt gehaltene Schicht (nach Abkühlung auf 15°).

		—	0,2464	—	0,2463	—	—	1,5104	—	—	0,01912	1,0	—
18	„	16,3100	—	0,8002	—	0,2744	—	—	1,6825	—	0,02117	1,107	1,03211
		—	—	—	—	—	15,7893	—	—	96,8071	5,414	283,1	—
		—	0,2315	—	0,2314	—	—	1,5150	—	—	0,01804	1,0	—
19	„	15,2734	—	0,7529	—	0,2582	—	—	1,6907	—	0,02126	1,123	1,03200
		—	—	—	—	—	14,7838	—	—	96,7948	5,413	300,0	—
		—	0,3065	—	0,3064	—	—	1,5148	—	—	0,01918	1,0	—
20	„	20,2371	—	0,9976	—	0,3421	—	—	1,6910	—	0,02129	1,110	—
		—	—	—	—	—	19,5886	—	—	96,7942	5,414	282,2	—

C) Untere, auf 9° abgekühlte Schicht (nach Annahme der Temperatur von 15°).

		—	0,2485	—	0,2484	—	—	1,6210	—	—	0,02052	1,0	—
21	„	15,3242	—	0,7375	—	0,2529	—	—	1,6502	—	0,02076	1,011	1,03264
		—	—	—	—	—	14,8229	—	—	96,7288	5,409	263,5	—
		—	0,1696	—	0,1695	—	—	1,6331	—	—	0,02067	1,0	—
22	„	10,3742	—	0,4989	—	0,1711	—	—	1,6489	—	0,02074	1,003	1,03260
		—	—	—	—	—	10,0336	—	—	96,7179	5,409	261,2	—
		—	0,1765	—	0,1764	—	—	1,6302	—	—	0,02065	1,0	—
23	„	10,8223	—	0,5208	—	0,1786	—	—	1,6499	—	0,02077	1,005	—
		—	—	—	—	—	10,4673	—	—	96,7193	5,409	261,5	—

Tabelle IX.

Gleichgewichtsänderung in den Komponenten einer Lösung bei partieller Temperaturänderung.

Höchste Temperatur $\pm 98^0$, niedrigste $\pm 6^0$. Herstellungstemperatur der Versuchslösung $\pm 13^0$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.		bestimmt			berechnet			Vergleichswerte für 100 g Lösung in Grammen			in Gramm-Mol.	Mol.-Verhältnis	Beobachtete Volumgewichte
		Angewandt	Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O			
A) Zusammensetzung der benutzten Versuchslösung und deren Volumgewichte.													
		—	0,1814	—	0,1813	—	—	1,5509	—	—	0,01963	1,0	—
24	Versuchslösung	11,6894	—	0,5372	—	0,1842	—	—	1,5757	—	0,01982	1,009	1,03204
		—	—	—	—	—	11,3239	—	—	96,8734	5,427	276,4	—
		—	0,2070	—	0,2069	—	—	1,5565	—	—	0,01970	1,0	—
25		13,2931	—	0,6121	—	0,2099	—	—	1,5794	—	0,01988	1,009	1,03204
		—	—	—	—	—	12,8763	—	—	96,8643	5,418	275,0	—
		—	0,1788	—	0,1787	—	—	1,5578	—	—	0,01972	1,0	—
26		11,4730	—	0,5281	—	0,1811	—	—	1,5789	—	0,01988	1,008	1,03205
		—	—	—	—	—	11,1132	—	—	96,8633	5,418	274,7	—
B) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht I.													
		—	0,1922	—	0,1921	—	—	1,5401	—	—	0,01949	1,0	—
27	Oberste Schicht = I	12,4735	—	0,5762	—	0,1976	—	—	1,5838	—	0,01994	1,023	1,03013
		—	—	—	—	—	12,0833	—	—	96,8761	5,418	277,9	—

	Oberste Schicht I	—	0,1911	—	0,1910	—	—	1,5452	—	—	0,10956	1,0	—
28		12,3610	—	0,5707	—	0,1957	—	—	1,5830	—	0,01993	1,018	1,03012
		—	—	—	—	—	11,9743	—	—	96,8728	5,417	277,9	—
		—	0,1516	—	0,1515	—	—	1,5465	—	—	0,01958	1,0	—
29		9,7993	—	0,4517	—	0,1549	—	—	1,5830	—	0,01993	1,017	—
		—	—	—	—	—	9,4929	—	—	96,8705	5,417	276,5	—

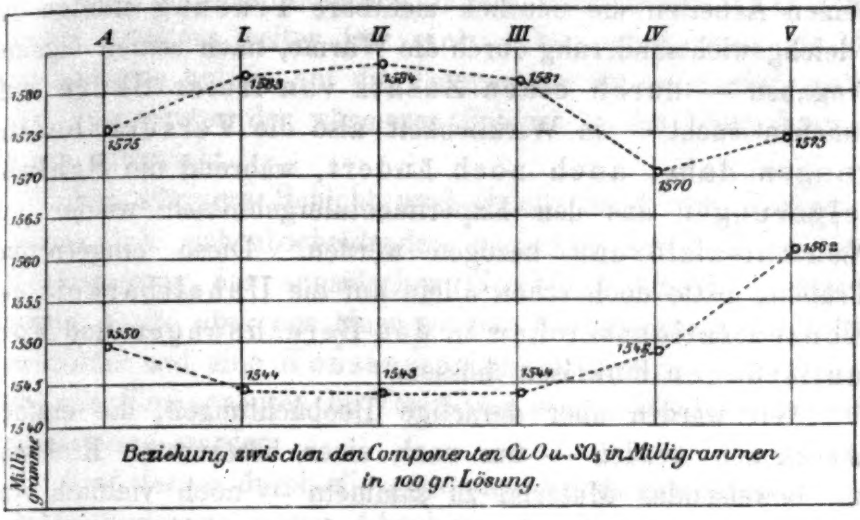
C) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht II.

		—	0,1605	—	0,1604	—	—	1,5434	—	—	0,01954	1,0	—
30		10,4007	—	0,4806	—	0,1648	—	—	1,5846	—	0,01995	1,021	1,03014
		—	—	—	—	—	10,0745	—	—	96,8710	5,418	277,3	—
	Schicht II	—	0,2052	—	0,2051	—	—	1,5458	—	—	0,01958	1,0	—
31		13,2674	—	0,6132	—	0,2103	—	—	1,5854	—	0,01995	1,019	1,03015
		—	—	—	—	—	12,8520	—	—	96,8688	5,412	276,4	—
		—	0,1838	—	0,1837	—	—	1,5450	—	—	0,01956	1,0	—
32		11,8913	—	0,5485	—	0,1881	—	—	1,5815	—	0,01991	1,018	—
		—	—	—	—	—	11,5196	—	—	96,8735	5,418	276,9	—

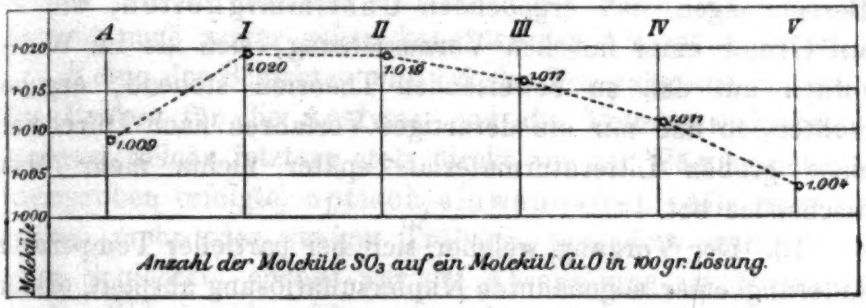
D) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht III.

		—	0,1610	—	0,1609	—	—	1,5434	—	—	0,01954	1,0	—
33		10,4253	—	0,4799	—	0,1646	—	—	1,5790	—	0,01988	1,018	1,03110
		—	—	—	—	—	10,0998	—	—	96,8776	5,418	277,2	—
	Schicht III	—	0,1995	—	0,1994	—	—	1,5481	—	—	0,01960	1,0	—
34		12,8793	—	0,5896	—	0,2022	—	—	1,5814	—	0,01991	1,016	1,03110
		—	—	—	—	—	12,4777	—	—	96,8728	5,418	276,5	—
		—	0,2149	—	0,2148	—	—	1,5458	—	—	0,01958	1,0	—
35		13,8924	—	0,6418	—	0,2201	—	—	1,5838	—	0,01993	0,108	—
		—	—	—	—	—	13,4575	—	—	96,8704	5,416	276,6	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.		bestimmt			berechnet			Vergleichswerte für 100 g Lösung in Grammen			in Gramm-Mol.	Mol.-Verhältnis	Beobachtete Volumgewichte
		Angewandt	Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O			
E) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht IV.													
		—	0,1757	—	0,1756	—	—	1,5481	—	—	0,01960	1,0	—
36		11,3400	—	0,5191	—	0,1780	—	—	1,5703	—	0,01977	1,010	1,03143
		—	—	—	—	—	10,9864	—	—	96,8816	5,418	276,5	—
	Schicht IV	—	0,1926	—	0,1925	—	—	1,5497	—	—	0,01962	1,0	—
37		12,4212	—	0,5707	—	0,1957	—	—	1,5758	—	0,01984	1,011	1,03151
		—	—	—	—	—	12,0331	—	—	96,8745	5,418	276,1	—
		—	0,1601	—	0,1600	—	—	1,5521	—	—	0,01965	1,0	—
38		10,3098	—	0,4736	—	0,1624	—	—	1,5750	—	0,01983	1,009	—
		—	—	—	—	—	9,9874	—	—	96,8729	5,418	275,7	—
F) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht V.													
		—	0,1794	—	0,1793	—	—	1,5623	—	—	0,01978	1,0	—
39		11,4772	—	0,5271	—	0,1808	—	—	1,5750	—	0,01983	1,003	1,03218
		—	—	—	—	—	11,1172	—	—	96,8647	5,417	273,8	—
	Unterste Schicht V	—	0,2030	—	0,2029	—	—	1,5608	—	—	0,01976	1,0	—
40		13,0009	—	0,5975	—	0,2049	—	—	1,5758	—	0,01984	1,004	1,03219
		—	—	—	—	—	12,5929	—	—	96,8634	5,417	274,1	—
		—	0,1940	—	0,1939	—	—	1,5592	—	—	0,01974	1,0	—
41		12,4356	—	0,5654	—	0,1963	—	—	1,5758	—	0,01984	1,005	1,03216
		—	—	—	—	—	12,0444	—	—	96,8650	5,417	274,4	—



Beziehung zwischen den Componenten CuO u. SO_3 in Milligrammen in 100 gr Lösung.



Anzahl der Molekülle SO_3 auf ein Molekül CuO in 100 gr Lösung.

15. Die Erklärung für die allerdings ja sehr eigenartige Beobachtung, daß in einer homogenen „Lösung" (die, wie eine solche von Kupfersulfat ja das Bestreben hat, bei der Erwärmung gerade für weitere Mengen an Neutralsalz aufnahmefähig zu werden[1]) bei der partiellen Temperaturänderung eine Wanderung des gelösten Stoffes von Orten höherer zu solchen niederer Temperatur erfolgt, also gerade umgekehrt eine Verdünnung eintreten soll, diese Wanderung durch eine der absoluten Temperatur proportionale Wirkung des osmotischen Druckes hervorgebracht werde, diese Erklärung wird durch einige einfache Analysen hinfällig. Dabei ist es interessant zu sehen, wie Abegg[2]) bei

[1]) So ist wenigstens bisher diese Beförderung der Aufnahme durch Wärme aufgefaßt worden.

[2]) A. a. O.

seinen Arbeiten die deutlich sichtbare Trübung infolge der Gleichgewichtsänderung durch die Wärme, nach seinen eigenen Angaben — durch einen Zusatz von freier Säure aufzuheben sucht — in Wirklichkeit also die Versuchsbedingungen dabei auch noch ändert, während die Schlußfolgerungen aus den Experimentalergebnissen wieder auf Neutralsalzlösung bezogen werden. Diese eingetretene Trübung hätte doch schon allein auf die Unhaltbarkeit der Konzentrationszeichen in den Berechnungen und Formulierungen hinweisen müssen.

Wir werden aber derartige Beobachtungen, die einfach übergangen werden — um nach einer bestimmten Richtung hin beweisendes Material zu sammeln — noch vielfach vorfinden, namentlich bei der Deutung der so vielfach nach den Berechnungen sich ergebenden Unstimmigkeiten, wie sie, auf Grund einer falschen Voraussetzung, sich als im Widerspruch mit den zu beweisenden Theorien stehend, ergeben mußten, so daß mir ein derartiges Verfahren nach Durchsicht eines großen Litteraturmaterials später nichts mehr überraschendes bot.

16. Der Vorgang, welcher sich bei partieller Temperaturänderung einer sogenannten Kupfersulfatlösung abspielt, erklärt sich jetzt nach der Verfolgung der Versuche mittelst gewichtsanalytischer Bestimmungen der Bestandteile in einfachster Weise, entspricht der notwendig eintretenden chemischen Dissoziation infolge der Massenwirkung, ohne irgendwie eine osmotische Wirkung, d. h. eine so eigenartige Trennung von Salz und Wasser in einem Teile der Lösung als Resultat der hergestellten Potentialdifferenz von Wärme annehmen zu müssen.

Es ist zuerst nachgewiesen und stets nachweisbar, daß die Versuchslösungen selbst schon nicht das sind, was bei allen den Versuchen über Osmose und den Diffusionsversuchen angenommen worden ist, d. h. daß dieselben bereits vor dem Versuche kein Äquivalenzverhältnis von $CuO:SO_3 = 1:1$ aufweisen, indem schon bei der Herstellungstemperatur der „Lösungen“ eine chemische Dissoziation eingetreten ist, in Übereinstimmung mit der gleichen Erscheinung bei allen andern von mir untersuchten Salzlösungen.

Eine weitere Änderung dieses Verhältnisses $CuO < SO_3$ findet zweitens weiter für sich schon statt, wenn die Versuchslösung allein auf die Temperatur gebracht wird, welche der Temperatur der wärmeren Schicht in der Versuchsanordnung entspricht.

Die wärmere Schicht muß daher durch den Verlust an Masse, d. h. sich abscheidendem basischen Salz notwendig eine Verringerung des spezifischen Gewichtes erfahren. Keinesweges durfte aber aus einer solchen Verminderung des Volumgewichtes auf eine Konzentrationsänderung, d. h. Austritt von den Komponenten im Verhältnis wie im Neutralsalz selbst, geschlossen werden.

Daß ferner durch die gegebenen Versuchsbedingungen die Gehaltsänderung unter Abnahme von Komponenten in der oberen Schicht einerseits und unter Aufnahme in der unteren Schicht noch weiter gehen kann, werden wir später sehen.

Keine der Schichten war bei der Trennung und Entnahme der Proben für die Analysen und die Volumgewichtsbestimmungen (welche letztere stets direkt vor der Wägung der Analysenproben erfolgte) optisch einwandsfrei. Alle Schichten zeigten mehr oder weniger Trübung, besonders stark die unteren Schichten, ebenso war die Abscheidung am Boden und an den Wänden des Glases von basischem Salz deutlich erkennbar. Aber auch hier reden die Analysenzahlen eine deutliche Sprache. Sie zeigen auch hier, wie die Änderung in den Volumgewichten der Schichten nicht durch eine einfache Konzentrationsverschiebung, sondern lediglich durch die chemische Dissoziation infolge der Wärme entstanden ist und entstehen mußte, indem in den oberen Schichten eine Gehaltsverminderung, aber in ungleichem Verhältnis an Komponenten, infolge von Austritt basischen Salzes stattfand, so daß zugleich das Verhältnis $SO_3 > CuO$ eine weitere Steigerung erfahren mußte und zugleich eine Volumgewichtsverminderung die Folge war, während in der unteren Schicht, der abgekühlten, durch teilweise Aufnahme an basischem Salz eine Gewichtsvermehrung eintrat, infolge dessen das Verhältnis $SO_3 > CuO$ in dieser Schicht eine Abnahme erleiden, das Volumgewicht dieser Schicht eine Zunahme zeigen mußte.

17. Auf die Bedingungen, unter denen die untere Schicht in der Lage ist, basisches Salz (in diesem Falle, bei anderen Salzen auch saures Salz) aufzunehmen, wird später bei der Betrachtung der „Salzlösungen“ näher eingegangen werden. Der Zustand, der solche Lösungen zur Aufnahme befähigt, steht in engem Zusammenhang mit den Bedingungen, unter denen dieselben hergestellt werden; es wird sich dabei zugleich die Erklärung finden für das, was man als sogenannte freie Energie der Salzlösungen bisher bezeichnet hat, denn gerade die verdünnten Lösungen zeigen ja ein Verhalten, welches lebhafte Erörterungen hervorgerufen, und geistreiche Köpfe zu vielseitiger spekulativer Betätigung angeregt hat — alles dies aber immer, weil von der Voraussetzung ausgegangen wurde, daß das Verhältnis $CuO : SO_3$ in dem Gelösten stets 1:1 bleibe. Von dieser Annahme ausgehend, mußte es allerdings auffallend und merkwürdig genug sein, daß bei der Verdünnung solcher Lösungen Eigenschaftsgrößen, die mit dieser Verdünnung eine Abnahme erfahren mußten, im Gegenteil Änderungen erlitten, die mit der Proportionalität des Zusatzes von Lösungsmittel nicht Schritt hielten. Da blieb denn, auf genannter Voraussetzung fußend, allerdings nur die Erklärung geheimnisvoller Vorgänge im Gelösten, Energiewirkungen, die durch den einfachen Zusatz von Wasser ausgelöst werden sollten, usw.

18. Außer den in den Tabellen VIII und IX zusammengestellten Versuchsergebnissen gebe ich in der folgende Tabelle (X) die Resultate eines Versuches, der in seinem — in bezug auf eingetretene Isotonie fast ganz negativem Ergebnis, trotz der beträchtlichen Temperaturdifferenzen, welchen die Schichten ausgesetzt waren, — einen weiteren Beweis dafür liefert, daß die Wirkung eines angenommenen osmotischen Druckes hierbei gar nicht vorhanden ist.

Eine einfache Überlegung mußte dazu führen, daß, wenn die Herstellungstemperatur der „Lösung“ vor dem Versuche bereits so hoch wäre, daß sie sich der Temperatur der später zu erwärmenden oberen Schicht nähert, und die Temperatur der abgekühlten Schicht ebenfalls sich nicht weit von der Temperatur entfernt, bei welcher die Schichten und die Ver-

suchslösung analysiert, resp. zur Analyse die Proben abgewogen wurden (15°), daß dann 1. zu einer chemischen Dissoziation keine Veranlassung mehr vorlag, somit eine Änderung im Komponentenverhältnis nicht mehr eintreten konnte und somit 2. auch die Volumgewichtsbestimmungen merkliche Änderungen nicht ergeben durften. (S. Tab. X.)

Während der partiellen Temperaturänderung (98° und 9°) tritt einfach nur während der Versuchsdauer durch die Erhöhung der Temperatur in der oberen Schicht eine (auch deutlich wahrnehmbare) Ausdehnung aus. Nach der Trennung und Herstellung der Temperatur für die Wägungen (von 15°) haben beide Schichten wieder ihre Anfangsdichte angenommen, weil eben die Zusammensetzung keine Änderung in diesem Falle erleiden konnte.

Wenn trotzdem bei diesem letzten Versuche geringe Änderungen in der Zusammensetzung sich zeigen, so sind dieselben von untergeordneter Bedeutung. Es treten hier bei der Berechnung der Molekularverhältnisse eben mehrere Faktoren in Wirkung, wie die Grenzwerte der Genauigkeit der erhaltenen Analysenzahlen bei der Umrechnung auf Vergleichswerte (100 g), ferner die Berechnung des Wassers aus der Summe der Komponentenwerte des Salzes usw. Außerdem können aber auch die geringen Unterschiede in den Temperaturen 94° und 98° einerseits und 15° und 9° andererseits eine wenn auch sehr geringe Bildung basischen Salzes, das dann in der unteren Schicht Gelegenheit hat, sich wieder zu lösen, hervorrufen. Auch die Trennung der Schichten bietet gewisse Schwierigkeiten insofern, als man entweder die obere Schicht noch heiß entfernen kann — in welchem Falle aber die feine Suspension an basischem Salz mit abgehoben wurde, oder man wartet bis zur Abkühlung, in welchem Falle eben ein Teil der feste Phase wieder Gelegenheit hätte in Lösung zu gehen, entsprechend dem Unterschied der Gleichgewichtsänderung zurück von 98° auf 94°. Die Zahlen zeigen aber so gute Übereinstimmung, daß diese geringen Differenzen hier nicht in Betracht kommen können, wenn wir die Werte mit den in den früheren Tabellen, unter anderen Versuchsbedingungen, erhaltenen Werten in Vergleich ziehen, nach welchen ganz erhebliche Änderungen im Volumgewicht hätten erwartet werden

Tabelle X.

Zusammensetzung der Lösung vor und nach der partiellen Temperaturänderung, sowie die zugehörigen beobachteten Volumgewichte.

Herstellungstemperatur der Lösung 94°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Temperatur	Zusammensetzung der Lösungen nach den Analysen						Vergleichswerte für 100 g Lösung					
		Angewandte Mengen	bestimmt		berechnet			in Grammen			in Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis	Beobachtete Volumgewichte
			Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	H_2O						
A) Versuchslösung hergestellt bei 94° (vor der partiellen Temperaturänderung).													
		—	0,4029	—	0,4028	—	—	7,7451	—	—	0,09804	1,0	—
42	15°	5,2003	—	0,9354	—	0,4071	—	—	7,8291	—	0,09851	1,005	1,17910
		—	—	—	—	—	4,3904	—	—	84,4258	4,7217	48,161	—
		—	0,3319	—	0,3317	—	—	7,6915	—	—	0,09737	1,0	—
43	„	4,3125	—	0,9820	—	0,3367	—	—	7,8075	—	0,09834	1,009	—
		—	—	—	—	—	3,6441	—	—	84,5010	4,7261	48,53	—
		—	0,2915	—	0,2913	—	—	7,7132	—	—	0,09765	1,0	—
44	„	3,7792	—	0,8602	—	0,2949	—	—	7,8032	—	0,09828	1,006	1,17919
		—	—	—	—	—	3,1930	—	—	84,4836	4,7252	48,39	—

B) Obere, auf 98° erwärmt gehaltene Schicht (nach Abkühlung auf 15°).

		—	0,3365	—	0,3364	—	—	7,7436	—	—	0,09802	1,0	—
45	„	4,3442	—	1,0180	—	0,3400	—	—	7,8270	—	0,09849	1,004	1,17914
		—	—	—	—	—	3,6678	—	—	84,4294	4,72213	48,17	—
		—	0,5059	—	0,5058	—	—	7,7436	—	—	0,09802	1,0	—
46	„	6,5332	—	1,5311	—	0,5114	—	—	7,8294	—	0,09852	1,004	1,17911
		—	—	—	—	—	5,5160	—	—	84,4260	4,72194	48,17	—
		—	0,4113	—	0,4112	—	—	7,7420	—	—	0,09800	1,0	—
47	„	5,3112	—	1,2410	—	0,4145	—	—	7,8040	—	0,09827	1,002	1,17918
		—	—	—	—	—	4,4855	—	—	84,4540	4,72351	48,19	—

C) Untere, auf 9° abgekühlte Schicht (nach Annahme der Semperutur von 15°).

		—	0,8994	—	0,3993	—	—	7,7452	—	—	0,09805	1,0	—
48	„	5,1553	—	1,2084	—	0,4136	—	—	7,8293	—	0,09852	1,004	1,17918
		—	—	—	—	—	4,3424	—	—	84,4255	4,7219	48,15	—
		—	0,4979	—	0,4978	—	—	7,7420	—	—	0,09800	1,0	—
49	„	6,4302	—	1,5063	—	0,5031	—	—	7,8246	—	0,09846	1,004	1,17915
		—	—	—	—	—	5,4293	—	—	84,4334	4,7223	48,18	—
		—	0,4893	—	0,4892	—	—	7,7514	—	—	0,09812	1,0	—
50	„	6,3112	—	1,4781	—	0,4937	—	—	7,8230	—	0,09844	1,003	—
		—	—	—	—	—	5,3283	—	—	84,4256	4,7219	48,12	—

müssen, da ja nach der angenommenen Isotonie eben erhebliche Konzentrationsänderungen bei den großen Temperaturunterschieden die Folge hätten sein müssen.

19. Eine vergleichende Berechnung der angenommenen Isotonie ist natürlich nach den vorliegenden Versuchsergebnissen ganz unmöglich, es sei denn, daß man willkürlich ein Nebeneinanderbestehen von Neutralsalz und freier Säure (wie in den hier behandeltem Versuchsmaterial) annehmen wollte und auf dieser Grundlage nun z. B. aus der CuO-Bestimmung das Neutralsalz berechnen wollte. Dazu liegt aber gar keine Berechtigung vor und ich möchte schon hier davor warnen, eine derartige Trennung bei der Betrachtung physikalischer Eigenschaften von Neutralsalzlösungen zugrunde zu legen und meine Ergebnisse nun lediglich als eine zweckentsprechende Erklärung für alle die im Laufe mehrere Dezennien an Salzlösungen beobachteten Unstimmigkeiten anzusehen. Es berechtigt nichts dazu in den Lösungsphasen — welche dem „Gelösten" bei Behandlung eines Neutralsalzes mit Wasser entsprechen — eben etwas anderes zu sehen als eine oft in sehr labilem Zustande befindliche Gleichgewichtsform einer flüssigen Phase, die, von der festen Phase getrennt und auf ihre physikalischen Eigenschaften geprüft, keineswegs als eine „Neutralsalzlösung" angesprochen werden darf, so daß eine Beziehung in den üblichen Formulierungen zwischen Eigenschaft und Molekulargehalt an Neutralsalz aufzustellen nicht erlaubt ist. Gelegenheit wird sich bei der Reichhaltigkeit der Literatur der letzten Dezennien genug bieten, um die Fehler aufzudecken, welche durch die Unterlassung der Feststellung der Zusammensetzung der Versuchslösungen entstanden sind und entstehen mußten. Es ergibt sich leicht, wenn dennoch der Versuch gemacht würde, eine eingetretene Isotonie abzuleiten, man auf große Widersprüche kommen müßte, sobald man nach einer CuO-Bestimmung allein oder allein nach einer SO_3-Bestimmung den Salzgehalt berechnen wollte und die erhaltenen Werte, die ja untereinander verschieden sein müssen, nun an Stelle von C und C^x in die Formel

$$C^x = \frac{(T + t^n)\,c}{T + t^h}$$

einführen würde.

20. Die besten Bedingungen zur Erlangung der größten Unterschiede im Volumgewicht, oder, wie bisher behauptet wurde — der größten osmotischen Wirkung zwischen zwei verschieden warmen Schichten — lassen sich nunmehr leicht aus dem Verhalten der Neutralsalze beim „Lösen" und dem Verhalten des Gelösten gegenüber Temperaturänderungen ableiten. Der größte Unterschied wird erreicht, wenn, je nach der Natur des zu untersuchenden Neutralsalzes, die Versuchslösung an und für sich schon die Eigenschaft besitzt, bei einer höheren Temperatur als der Herstellungstemperatur eine große chemische Dissoziation zu erleiden, bei einer niederen Temperatur aber, infolge des Gehaltes an Überschuß von einem der Komponenten, sich durch Lösen der sich abscheidenden festen Phase mit dieser letzteren durch teilweises Lösen derselben in das der niederen Temperatur zukommende neue Gleichgewicht umzusetzen. Allgemein also wird dann der Effekt am größten, wenn sowohl die höhere wie niedere Temperatur von der Herstellungstemperatur der Lösungsphase möglichst weit entfernt ist, und die Versuchsanordnung und Ausführung (Form des Gefäßes und Zeit der Einwirkung) eine möglichst große Aufnahme in der unteren Schicht erlaubt, ohne daß zu viel der festen Phase in den Schichten suspendiert bleibt oder an die Wandungen sich ansetzt.

Die Molekularvolumina der Neutralsalze in Lösung und die Kontraktionskoëffizienten.

21. Wie schon in den vorstehenden Mitteilungen erwähnt ist (12), bilden die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der sogenannten „Salzlösungen" die Grundlage der Voraussetzung in den meisten Beweisführungen physikalischer Untersuchungen der Eigenschaften solcher Lösungen. Die bezüglichen Arbeiten sind daher in erster Linie näher zu betrachten, da diese Arbeiten ja mit den Gehaltsbestimmungen nach den aufgestellten Tabellen in engster Beziehung stehen. Außerdem sind ja auch hier auf diesem Untersuchungsgebiete die ersten Arbeiten mit zu verzeichnen, die über den inneren Zustand der Salzlösungen Aufschluß geben sollten, wobei aber stets an dem unverändertem Gehalte, resp. dem un-

veränderten Komponentenverhältnis der Salzbestandteile in Lösung festgehalten wurde.

22. Die erste wichtige Arbeit, welche auf solcher Grundlage entstanden, ist von Kremers und behandelt die Änderungen des Volumens, welche die Lösungen wasserfreier Salze in Wasser und die Verdünnung wäßriger Salzlösungen begleiten.[1])

Kremers geht von der Formel aus, daß, wenn keine Änderung des Volumens beim Mischen eintritt, das gesuchte spezifische Gewicht sich ergibt

[IV] $$\sigma = \frac{g\,w + g^x}{g\,w + \frac{g}{s^x}},$$

wobei g_w die Gewichtseinheiten Wasser, g die Gewichtseinheit der ursprünglichen Salzlösung, s^x das spezifische Gewicht derselben angeben sollen. Nun enthält diese Formel in Wirklichkeit keine einzige in der „Lösung" wirklich vorhandene Größe infolge der Bildung fester Phasen. g entspricht nicht der „Salzlösung", d. h. enthält nicht die den Berechnungen zugrunde gelegte Salzmenge, es entspricht lediglich dem Gewicht des Gelösten + Lösungsmittel, somit ist auch s^x nur das spezifische Gewicht einer neu entstandenen Lösungsphase. Hiernach sind also auch alle Zahlenwerte der Tabelle II S. 49 in der Kremerschen Abhandlung zu bewerten.

In der zweiten Mitteilung, Bd. 96, haben wir anschließend die Berechnungen der Tabelle III, S. 42 zu untersuchen. Kremers berechnet hier den Grad der Konzentration, indem er denselben aus den beiden Kurven des hypothetischen Gesamtvolumens und des modifizierten Gesamtvolumens nach der Formel

$$\frac{h - m}{h}$$

ableitet. Angenommen ist hierbei die Ordinate für irgend eine Abszisse der hypothetischen Kurve $= h$, die der modifizierten $= m$. Inwieweit diese Berechnung durch die früheren An-

[1]) Pogg. Ann. 95, 110 (1855); 96, 89. Eine spätere Arbeit, Bd. 108, 144 (1861) behandelt die Änderung der Modifikation des mittleren Volumens durch die Temperatur.

nahmen und Berechnungen beeinflußt wird, d. h. die Kurven = Konzentrationen das nicht wiedergeben, was sie sollen, ergibt sich von selbst, und es ist wichtig, darauf hier hinzuweisen, als in späteren physikalisch-chemischen Untersuchungen auch auf diese Ableitungen von Kremers Bezug genommen worden ist.

23. Gerlach[1]) geht bei seinen zahlreichen Bestimmungen der Beziehungen zwischen spezifischem Gewichte und Gehalten an gelöstem Salz von der Voraussetzung aus, daß

[V] $$\frac{a}{s} + V$$

das hypothetische Volumen und

[VI] $$\frac{S}{\frac{a}{s} + V}$$

das hypothetische Gewicht der Salzlösungen wiedergebe, d. h. daß a das absolute Gewicht, s das spezifische Gewicht des gelösten Salzes sei (V = Volumen des Wassers und S = Summe des absoluten Gewichts des zur Lösung angewandten Salzes und Wassers).

In Wirklichkeit ist aber nur ein Teil der Komponenten der benutzten Mengen an Neutralsalz, und dazu noch in einem der Äquivalenz wie im Neutralsalze nicht entsprechendem Verhältnisse in die betreffenden Lösungsphasen übergetreten infolge einer wenn auch oft sehr geringen chemischen Dissoziation, so daß also eine Beziehung der gefundenen Werte zu den formulierten hypothetischen gar nicht ableitbar ist, da in letzteren a und s ohne Analysen nicht bekannt sind.

Bei der vielseitigen Benutzung der vorhandenen Bestimmungen von Volumgewichten sogenannter Neutralsalzlösungen ist es ferner wichtig, gleich festzustellen, welches Vertrauen an und für sich schon die meisten ($^4/_5$) aller Volumgewichtszahlen verdienen. Von den Gerlachschen Zahlen selbst ist der allergrößte Teil durch Interpolation erhalten nach der Formel

---

[1]) G. Th. Gerlach, die spezifischen Gewichte wäßriger Salzlösungen, Freiburg 1859, und für das hier in Betracht kommende Kupfersulfat noch Dinglers polytechn. Journ. 181, 129 (1866).

[VII] $$\frac{D' \cdot d}{D} = d',$$

wobei D die Differenz der beiden gegebenen spezifischen Gewichte ist, zwischen denen das spezifische Gewicht für den zu suchenden Prozentgehalt liegt.[1]) d ist hierbei die Differenz zwischen den zwei als bekannt angenommenen Prozentgehalten, d' die Differenz zwischen dem größten mit dem zu suchenden Prozentgehalte, so daß letzterer, wenn a der größte gegebene Gehalt, dann $= a - d'$ wird. (D' ist die Differenz zwischen dem größten und dem mittleren gegebenen spezifischen Gewichte.) Nach dieser Interpolationsformel sind dann nach Abzug des Wertes d' vom größeren spezifischen Gewicht auch die Prozentgehalte einer Reihe gesättigter Lösungen für die Temperatur 15° berechnet. Die Formel

[VIII] $$\frac{d' \cdot D}{d} = D'$$

soll dann bei zwei gegebenen spezifischen Gewichten bei bekannten Prozentgehalten für einen gewissen Prozentgehalt das zugehörige spezifische Gewicht x ergeben, wenn A das größte spezifische Gewicht ist, es wird dann

[IX] $$x = A - D'.$$

Die Prozentgehalte sind aber angenommene, nicht bestimmte Größen, schon die Form ihrer Berechnung schließt

---

[1]) Auf den auch aus anderen Gründen bedingten Wert aller solcher „durch Interpolationen" erhaltenen Werte ist ja auch andererseits genügend schon hingewiesen. Dies gilt denn auch für die vielfachen, aus Kurvenkonstruktionen abgeleiteten Werte und Betrachtungen, und so finden wir hier und bei anderen zahlreichen Arbeiten leider vollauf bestätigt, was Reinke über die graphische Darstellung sagt: „Da die logische Bedingung einer Kurve deren Abhängigkeit von ihren Ordinaten ist, so sind die Kurven nicht richtig, wenn letztere falsch sind." Eine spätere Behandlung der Gleichgewichtsuntersuchungen über das Eisenchlorid, Chlorcalcium usw. wird am besten illustrieren, auf welcher falschen Grundlage diese graphischen Wiedergaben und die daraus gemachten weitgehenden Schlußfolgerungen sich aufbauen. Sehr beachtenswert sind auch die von Ostwald in seinem Lehrbuch der allgem. Chemie Bd. 1, Aufl. II, S. 560 (1891) gegebenen hierher gehörigen Betrachtungen über graphische Wiedergabe in bezug auf die Bewertung der die Kurven aufbauenden Ordinaten- und Abszissengrößen.

daher einen Fehler ein und die durch Interpolation erhaltenen Werte sind also in doppelter Hinsicht fehlerhaft.

(Siehe Tabelle der Gehaltsbestimmungen nach dieser Methode aus den spezifischen Gewichten. Nr. XI.)

Was die Untersuchungsmethode der Volumbestimmungen an sich anbetrifft, so ist dieselbe bei Gerlach eine für die damalige Zeit sehr genaue, die Gehaltsbestimmungen sind dagegen, auch schon für die damaligen Zeitverhältnisse und die zu jener Zeit schon erworbenen chemischen Kenntnisse sehr primitive zu nennen. Es ist doch ersichtlich, daß, wenn man die Gehalte immer aus den abgewogenen Mengen zu lösenden Salzes ableitet, niemals partielle Zersetzungen gefunden werden können, sobald immer das Gelöste mit dem zu Lösenden quantitativ als gleichwertig betrachtet wird. Einem solchem schroffen Unterschiede zwischen einerseits größter Genauigkeit im physikalischen Teile und ungenügender Kontrolle im chemischen Teile andererseits begegnet man in fast allen physikalischen Untersuchungen von Salzlösungen. Auf der einen Seite die genaueste Feststellung, Eliminierung und Berücksichtigung etwaiger Fehlerquellen im physikalischen Teil, auf der andern Seite fast vollständige Vernachlässigung der zu Gebote stehenden Hilfsmittel der quantitativen Analyse. Die meisten Salze sind von Gerlach einfach durch Abwiegen bestimmt und hiernach die Gehalte der Lösungen berechnet. Öfters geschah die Gehaltsbestimmung durch Erhitzen der Salze. Bei einigen Salzen, wie z. B. $MgCl_2$, Al_2Cl_6, ist die angegebene Art der Bestimmung der Gehalte überhaupt nicht kontrollierbar. Alle die so erhaltenen Fehler übertragen sich natürlich auch auf die größte Zahl der durch Interpolation berechneten Werte. Die aufgestellten Tabellen, die ja im allgemeinen Gebrauche sehr wertvoll sind und sich nützlich erwiesen haben, werden nun, wie schon erwähnt, bis in die neueste Zeit bei physikalisch-chemischen Untersuchungen benutzt und die große Empfindlichkeit der dabei benutzten physikalischen Methoden steht daher in gar keinem Verhältnis zu der Art und Weise der Gehaltsbestimmungen, wo bereits die allergeringsten Verschiebungen im Gleichgewichtsverhältnis der Komponenten des Salzes in der Lösungsphase auf die Änderung

der physikalischen Eigenschaften beeinflussend einwirken. Es ist daher kein Wunder, wenn dann alle die nicht proportional erfolgenden Eigenschaftsänderungen und — darüber hinaus noch weiter erhaltenen Unstimmigkeiten — zu den gewagtesten Erklärungen führen mußten, bedingt dadurch, daß alles auf Änderungen innerhalb von Lösungen auf einen nicht vorhandenen Molekülkomplex zurückgeführt wurde.

Gerlach berechnet so für das Kupfersulfat[1]) die spezifischen Volumina (Volumetergrade nach Gay-Lussac) für eine Anzahl von Konzentrationen, indem er aus den abgewogenen Mengen des von 5 zu 5 g zunehmenden Gewichtes, bezogen auf 100 gr der erhaltenen Lösungen, die Gehalte und Äquivalente von Salz in Lösung berechnet, während das „Gelöste" nur einem Teile des zersetzten Salzes in Wirklichkeit entspricht. Desgleichen entspricht auch nicht die gesättigte, beim Kochen erhaltene Lösungsphase einem Gehalte von dem angegebenen spezifischen Gewicht 1,55° und dem Siedepunkt von 103°[2]); diese ermittelten physikalischen Größen entsprechen einer stark sauren Lösungsphase als Endergebnis der starken Zersetzung des Salzes durch Wasser.

24. In der Tabelle XI ist eine vergleichende Zusammenstellung gegeben zwischen den von mir ermittelten Volumgewichten von zehn ausgewählten Lösungsphasen, deren Zusammensetzung dann leicht verglichen werden kann (Spalte 8, 9 und 10, sowie der Summe $CuO + SO_3$ Spalte 11) mit den Gehaltsbestimmungen, welche sich nach der Berechnung mittelst der Interpolationsformel

$$d' = \frac{D' d}{D}$$

und der Differenz $a—d'$ nach der Methode von Gerlach ergeben mußten. In allen Fällen sind mehr oder weniger große Differenzen zu erkennen. Dabei treten die Differenzen in den

[1]) Dingl. polytechn. Journ. 181, 129 (1866).

[2]) Welche Bewandtnis es daher mit den Siedepunktserhöhungen, den Gefrierpunktserniedrigungen und den Dampfdruckverminderungen hat, werden wir später sehen, bei Behandlung der betreffenden Arbeiten.

Berechnungen auf Gramme noch nicht einmal so deutlich hervor, wie bei andern Salzen, bei denen die Molekulargewichte von Basis und Säureanhydrid weiter auseinander liegen, wie spätere Bestimmungen zeigen werden. (S. Tab. XI.)

25. Auch die Volumgewichtsbestimmungen von Oudemans[1]), die auch mehrfach bei andern physikalisch-chemischen Untersuchungen benutzt sind, und die im physikalischen Teile der Untersuchung eine große Genauigkeit aufweisen, enthalten keine einzige Bestimmung der Gehalte der Lösungen an Komponenten der Salze.

Bei diesen vielfachem gegenseitigen Benutzen der Experimentalwerte verschiedener Autoren habe ich es daher für nötig und wichtig genug gehalten, an einem Salz als gemeinsames Untersuchungsmaterial die wirkliche Bedeutung und Bewertung der benutzten Konzentrationszeichen in den Formeln und mathematischen Ableitungen der verschiedenen physikalisch-chemischen Untersuchungen festzustellen.

Gerade das Kupfersulfat bietet hier das geeignetste Neutralsalz, da es dank seiner vielseitigen Eigenschaften in fast allen Untersuchungsgebieten eine eingehende Behandlung gefunden, die keinem andern Salze in so hohem Maße zuteil geworden ist. Es ist aber selbstverständlich, daß auch auf einzelne Arbeiten mit anderem Versuchsmaterial an geeigneter Stelle hier mit Bezug genommen werden muß.

26. Die Konzentrationswerte, welche Favre und Valson[2]) aus ihren Bestimmungen und aus dem Werte $V-v$ ableiten, gründen sich ebenfalls auf die falsche Voraussetzung, daß in der Formel

[X] $$v = \frac{P}{D}$$

der Wert P als zu Recht bestehend in Lösung hier benutzt werden könne, d. h. daß dieser Wert dem genauen Äquivalentvolumen auch wirklich entspreche, so daß

[XI] $$v = \frac{1000\ P}{d} - 1000$$

---

[1]) Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides (Recherches Astronomiques de l'Observatoire d'Utrecht (La Haye) [1864].

[2]) Compt. rend. 78—75, 77—79 (1871—1874).

Tabelle XI.

Beziehung zwischen den durch Interpolation nach der Formel $d' = \frac{D' d}{D}$ und $a - d'$ berechneten Gehalten der Lösungen, den wirklichen Gehaltsverhältnissen an Komponenten nach den Analysen der Lösungen und deren beobachteten Volumgewichten.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Laufende Nr.	Beobachtetes Volum-Gewicht	$d' = \frac{D' d}{D}$	$CuSO_4 = (a - d')$	hieraus berechnete Komponentenmengen in Gramm			nach den Analysen berechnete Komponentenmengen in Gramm			$(CuO + SO_3)$		nach der Tabelle XII Nr.
				CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O	in Gramm	dageg. im Mol.-Verh.	
	1,14430		12,7820	5,3719	6,3699	88,2582					$CuO : SO_3$	
51	1,17852	0,495	15,4820	7,7179	7,7639	84,5182	7,6915	7,8075	84,5010	15,4990	1,0 : 1,009	105
52	1,17853	0,495	15,4825	7,7182	7,7644	84,5174	7,7309	7,8184	84,4507	15,5493	1,0 : 1,005	106
53	1,17854	0,494	15,4830	7,7184	7,7648	84,5168	7,7435	7,8120	84,4445	15,5555	1,0 : 1,003	107
54	1,17894	0,467	15,5100	7,7319	7,7779	84,4902	7,8459	8,0199	84,1342	15,8658	1,0 : 1.016	108
55	1,17910	0,445	15,5320	7,7428	7,7889	84,4683	7,8698	8,0388	84,0914	15,9086	1,0 : 1,015	109
56	1,17919	0,442	15,5350	7,7443	7,7905	84,4652	7,8745	8,0368	84,0887	15,9113	1,0 : 1,015	110
57	1,17995	0,380	15,5970	7,7721	7,8216	84,4063	8,1669	8,2993	83,5338	16,4662	1,0 : 1,0105	111
58	1,18290	0,149	15,8280	7,8904	7,9374	84,1722	8,1696	8,3258	83,5046	16,4954	1,0 : 1,003	112
59	1,18294	0,146	15,8310	7,8919	7,9389	84,1692	8,1998	8,3101	83,4901	16,5099	1,0 : 1,007	113
60	1,18301	0,141	15,8360	7,8944	7,9412	84,1644	7,9702	8,7035	83,3263	16,6737	1,0 : 1,086	114
	1,18480		15,9770 = (a)[1]	7,9647	8,0121	84,0232						

[1]) a der dem höchsten Volumgewicht zukommende Prozentgehalt.

die Volumvermehrung des Wassers, bedingt durch die Auflösung von einem Äquivalent Salz, ergibt. Beide Werte V und v entsprechen aber nicht den wirklich vorhandenen Werten, denn der für P angenommene Wert darf nicht in die Formeln eingeführt werden, weil er als Äquivalentgewichtswert nicht auf einen, mit ungleichen Äquivalenzverhältnissen der Komponenten (an Basis und Säure) in Lösung gegangenen Teil des zu lösenden Salzes bezogen werden darf.

Für das Kupfersulfat geben Favre und Valson in ihren Arbeiten eine Zusammenstellung, in welcher sie die Beeinflussung der Massenwirkung zu deuten suchen, wobei dieselben den Einfluß der gleichen Mengen von Wasser = 1000 g auf das erste, zweite und dritte Äquivalent an Kupfersulfat einer näheren Betrachtung unterziehen. Liegen diese Arbeiten auch weiter zurück, so kommt denselben doch eine große Bedeutung insofern zu, als sich an diese Arbeiten und auf Grund der Schlußfolgerungen eine Reihe Arbeiten anderer Forscher anschließen, die natürlich in gleichem Sinne durchgeführt und interpretiert worden sind, d. h. auf Grund der falschen Voraussetzung des vollständigen Überganges des Neutralsalzes in die Lösung und dieses bleibenden Gehaltes beim Verdünnen derselben.

27. Wenn ich auch noch genügend Gelegenheit haben werde, auf den experimentellen Teil der Arbeiten von S. Arrhenius, soweit sie Salzlösungen betreffen, einzugehen, so möchte ich doch hier gleich daran erinnern, daß Arrhenius bereits in seiner Mitteilung von 1883[1]), in der deutlich schon die ihm sich aufdrängende Idee von der Dissoziation in freie Jonen innerhalb der Lösungen erkennbar wird, gerade auf diese Untersuchungen von Favre und Valson näher einzugehen für wichtig hält und auf die Übereinstimmung der beiderseitigen Anschauungen über die Zustandsänderung in Lösung hinweist, indem er die Stelle zitiert: „.... si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs elements et de se amener sinon à un état de liberté compléte du moins à un état d'independence reciproque."

[1]) Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Förh. Akad. Stockholm (1883).

Hier wird also schon einige Jahre vor dem Briefe an Lodge[1]) in gleichem Sinne auf eine eigenartige Wirkung einer einfachen chemischen Verbindung, wie es das Wasser ist, hingedeutet. Vielleicht war die Lektüre der Arbeit von Favre und Valson geradezu bedingend, daß nach dieser Richtung hin die Spekulation so intensiv einsetzte, um den Geist längere Zeit mit den entstandenen Arbeiten gefangen zu nehmen, welche Arrhenius den Beweis der freien Jonen liefern sollten. Nun ist die Annahme von Favre und Valson aber hinfällig, da die Folgerungen von einer unrichtigen Voraussetzung der Beweisführung ausgehen. Die Werte, die auf Grund der Versuche für 1, 2 und 3 Äquivalente Kupfersulfat in der Aufeinanderfolge mit 0, 5 und 7 berechnet wurden, können sich gar nicht auf die angegebenen Mengen an äquivalentem Salz beziehen, da 1. bereits zu Anfang nicht äquivalente Mengen von Basis zu Säure in dem Gelösten waren und 2. weil mit der Verdünnung eine weitere Massenänderung im Gelöstem und eine weitere Änderung des Verhältnisses $CuO < SO_3$ stattfindet[2]). Das, was zu der wunderbaren Ausnahmestellung, welche den Salzlösungen zugeschrieben wird, geführt hat, ist eben die stets supponierte falsche Annahme der Gehalte in diesen Lösungen.

28. Obwohl die Kritik von Marignac über die Arbeiten von Favre und Valson seiner Zeit[3]) dieselbe Annahme betreffs der Gehalte an „Gelöstem" voraussetzte, so enthält diese Kritik doch mancherlei Beachtenswertes namentlich jetzt, wenn wir die Gehaltsbeziehungen und Dichteänderungen in den neueren Arbeiten auf diesem Gebiete mit den von Marignac wiedergegebenen Betrachtungen in Beziehung bringen. Daß aber alle derartigen, auch oft recht sachlich begründeten Einwände niemals erschöpfend die wirklichen Vorgänge klarlegen konnten, sobald auch die Kritik sich auf dem Boden derselben falschen Voraussetzung bewegt, leuchtet ein, und ich kann mir nicht versagen, auf einige derartige interessante Diskussionen noch später zurückzukommen.[4])

---

[1]) Auch in der Übersetzung S. 1109 in Ostwald, Elektrochemie (1896).

[2]) Siehe die Verdünnungsreihe Tabelle XIII u. XIV.

[3]) Arch. sciences phys. nat. 48, 350 (1873).

[4]) Schriftabsatz Nr. 76.

29. G. Baumgartner[1]) hat eine auch hierher gehörige Arbeit veröffentlicht, nach welcher das Verhältnis zwischen dem Volumen der Salzlösungen und dem der Bestandteile näher untersucht wird, dabei kommt Baumgartner für das Kupfersulfat zu folgendem Ergebnis für die Temperatur 20°.

	v	v_1	$\frac{v}{v_1}$	$\frac{V}{V_1}$
10 g $CuSO_4 5H_2O$ 40 g H_2O	4,04	3,24	1,25	1,017

Hierbei ist v das Volumen des festen Salzes, v_1 die Volumänderung der Lösung, nachdem das Salz gelöst war, V = Volum des Lösungsmittels + dem des gelösten festen Salzes, V_1 das beobachtete Volum der Lösung. Ferner ergab sich aus der Berechnung des Kontraktionskoëffizienten K des Kristallwassers (d. h. also das berechnete Volumen des Wassers unter gewöhnlichen Verhältnissen geteilt durch das Volumen, welches dasselbe als Kristallwasser besitzen würde, falls es als Wasser enthalten wäre) aus den Werten für $CuSO_4$

s	s_1	
3,578	1,852	$k = 1{,}33$,

wobei also s das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes, s_1 das berechnete spezifische Gewicht des wasserhaltigen Salzes, k das wirkliche spezifische Gewicht des kristallwasserhaltigen Salzes bedeutet.

Der Kontraktionskoëffizient mit wasserfreiem Salz ergab dagegen ungleich größere Zahlen.

	Konzentration	$\frac{v}{v_1}$	$\frac{V}{V}$	$v - v_1$
7 g $CuSO_4$	17,5 %	6,64	1,046	1,86

Nun folgerte Baumgartner weiter: 7 gr $CuSO_4$ vermögen 4 gr H_2O aufzunehmen. Wenn weiter nichts geschehen würde, wäre demnach $v - v_1 = 0{,}99$, sobald der Kontraktionskoëffizient zu 1,33 angenommen wird. Da aber 11 gr $CuSO_4$ 5 H_2O 0,93 H_2O benötigen, so ist $v - v_1 = 1{,}93$, während die Beobachtung 1,86 ergeben hat. Bei der Bewertung aller dieser gefundenen und berechneten Zahlen ist nun zu beachten, daß

1. die 10 gr $CuSO_4$ 5 H_2O und 7 gr $CuSO_4$ gar nicht dem Gehalte in der entstehenden Lösungsphase entsprechen, so daß

[1]) Carl, Phys. Technik 14, S. 432 (1878).

in v, v_1 und V der Fehler jede weitere Benutzung dieser Werte beeinflussen muß.

2. Tritt bei der Anwendung von wasserfreiem Salz durch die entwickelte Verbindungswärme eine zu Beginn viel stärkere chemische Dissoziation ein, so daß durchaus nicht so schnell der endgültige Gleichgewichtszustand eintritt.

30. Bei seinen Untersuchungen über die Kompressibilität geht F. Braun[1]) gleichzeitig auf die Frage nach dem die Lösung von festen Körpern begleitenden Volum- und Energieänderungen näher ein. Die zugrundeliegende Annahme ist natürlich auch hier der vollkommene Übergang des festen Salzes in Lösung, so daß, wenn E gr festes Salz und r gr einer gesättigten Lösung (Lösungsphase) sich unter dem Drucke p befinden, das Volumen

[XII] $$V_0 = rv + s\varphi$$

wird (wenn v als spezifisches Volumen einer gesättigten Lösung, φ als spezifisches Volumen des Salzes angenommen ist).

Bei vollständiger Auflösung würde dann das Volumen der Lösung

[XIII] $$V_1 = rv + s\varphi + vs\varphi$$

werden.

Bei Erhöhung des Druckes auf dp ergibt sich das neue Volumen

[XIV] $$V_2 = V_1 - m V_1 . dp,$$

(m als kubische Kompressibilität der Lösung bezeichnet).

Hieraus sind nun alle weiteren Formulierungen von Braun abgeleitet, d. h. sie enthalten oder beziehen sich alle auf die Werte r und v, welche tatsächlich einer andern als der angenommenen Zusammensetzung entsprechen, wie dies namentlich bei den von Braun untersuchten Salzen $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4\,24H_2O$ und $Na_2CO_3\,10\,H_2O$ analytisch deutlich festzustellen ist.

Braun kommt bei den weiteren Versuchen zur Erklärung der thermischen Löslichkeitsänderungen zu der Folgerung, daß der Einfluß der molekularen Anziehungskräfte durch den spezifischen Einfluß der Wärme überwogen wird, während

[1]) Sitzungsber. der kgl. bayr. Akad. der W., München 1886; Ann. Phys. Chem. 30 (NF.), 250 (1887).

[2]) Sitzungsber. Wien. Akad. 99, II b, 51 (1890).

der chemisch dissoziierend wirkende Einfluß der Wärme neben der Massenwirkung der Wassermenge ganz unbeachtet geblieben ist.

31. G. C. Schmidt gibt keine eigenen Versuche in seiner Arbeit, sondern folgert nur aus den vorhandenen Volumbestimmungen am Chlornatrium, daß das Volumen des Salzmoleküls in verdünnter Lösung kleiner sein muß, als in konzentrierteren.

Auch hier wird davon ausgegangen, daß das Molekularvolumen eines Salzes in Lösung

[XV] $$V = \frac{aq + \alpha}{d} - \frac{\alpha q}{\delta}$$

und

[XVI] $$d = 1 \,.\, V = v_1 - v_2\, aq$$

wird, wenn α das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes, aq die auf ein Molekül des Salzes berechnete Menge Wasser, α die Dichte ist. Um aq aus der „Lösung", deren Prozentgehalt p an wasserfreiem Salz bekannt (!) ist, zu berechnen, wird dann die Proportion aufgestellt:

[XVII] $$\frac{p}{100 - p} = \frac{a}{x}; \quad x = \frac{(100 - p)\,a}{p} = aq.$$

Nach der Formel berechnet nimmt daher das Molekularvolumen eines Salzes mit abnehmendem Prozentgehalte ab, nähert sich dann einem Grenzwerte, um bei weiterer Verdünnung konstant zu bleiben. Nun ist aber doch erst festzustellen, ob auch genau die für α; aq; p; v angenommenen Werte der Wirklichkeit entsprechen, ob eine selbst sehr geringe chemische Dissoziation durch Wasser, deren Ausgeschlossensein lediglich eine Annahme bis jetzt ist, — (während eine solche in allen Gruppen von Salzen nachweisbar ist) nicht in gleicher Weise und Größe die Größen der errechneten Differenzen (in Graden nach Baumé) hervorruft.

Unter der Annahme des Gehaltes $= p$ ohne Zersetzung des Salzes wie bisher konnte natürlich auch nur eine Erklärung für die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung in Anderungen innerhalb der Lösungen gesucht werden, wie denn auch Braun die erhaltenen Differenzwerte dahin erklärt — daß ein Zerfall in freie Jonen der Grund sein müsse.

Die übrigen Schlußfolgerungen gehen aus demselben Kreislaufe hervor, z. B. „die Salze, die sehr weit von vollkommener elektrolytischer Dissoziation entfernt sind in verdünnten Lösungen, zeigen daher auch keine Eigenschaften, die additiver Natur sind."

Wir sehen daher, wie wichtig es ist, dem Verlaufe solcher Untersuchungen nachzugehen und die experimentellen Grundlagen der Ergebnisse genau zu betrachten, da eben solche Interpretationen, die auf einem ganz andern Arbeitsgebiete erhalten werden, sofort für die Richtigkeit einer auf anderem Gebiete entwickelten Hypothese nutzbar gemacht werden.

32. Coppet[1]) bestimmte später die Temperatur des Dichtemaximums wäßriger Salzlösungen, gibt aber auch hier für das Kupfersulfat nichts über die Bestimmung der Zusammensetzung der Lösungen an.

33. M. Rogow[2]) wiederum sucht nachzuweisen, daß die Volumänderung eine additive Eigenschaft darstelle, übereinstimmend mit den Folgerungen von Ostwald[3]), eine Annahme, zu der bekanntlich auch die Resultate einer Anzahl anderer Arbeiten hingedrängt haben. Eine derartige Folgerung der Abhängigkeit und der Veränderlichkeit der Eigenschaften von der Menge an Komponenten und der Eigenart dieser muß aber auch gemacht werden, wenn infolge einer chemischen Dissoziation unter Bildung einer festen Phase und einer flüssigen Phase — der Lösung — in letzterer die Komponentenmengen nicht allein, sondern auch das Komponentenverhältnis (z. B. $CuO < SO_3$) stetig mit Verdünnung oder bei Konzentration eine Änderung erleiden, und eine derartige Beziehung zeigt sich ja auch deutlich bei der Vergleichung der Gehalte der Verdünnungsformen mit den sich verändernden spezifischen Gewichten (und selbstverständlich allen übrigen Eigenschaftsänderungen).

Die additiven Eigenschaften sind aber nicht aus Komponentenmengen mit stets in äquivalenten Gewichtsmengen sich ändernden Größen ableitbar, es widerspricht dies eben dem wirklichen Befund.

---

[1]) Compt. rend. 115, 606 (1892).
[2]) Ztschr. physik. Chemie 11, 657 (1893).
[3]) Dies. Journ. [2] 16 u. 18 (1877 u. 1878).

Die Berechnungen von Rogow, betreffend die Differenzen bei der Volumänderung beim Lösen zweier Salze mit zwei verschiedenen Basen aber mit der gleichen Säure, sind daher ebenso mit großer Vorsicht aufzunehmen. Versuche in dieser Richtung sind übrigens von Rogow nicht gemacht, solche haben aber erst dann einen Wert, wenn die Beziehungen der Einzelsalze zum Lösungsmittel erst vollständig und klar experimentell festgestellt sind, d. h. die Gleichgewichtsverhältnisse und Gleichgewichtsänderungen unter dem Einfluß der Massenwirkung des Wassers zwischen fester und flüssiger Phase in Gewichtswerten vorliegen.

34. C. Charpy[1]) berechnet die Kontraktion bei Verdünnung der Lösungen nach der Formel

[XVIII] $$K = \frac{1}{D}\left(1 + \frac{S}{D} \cdot \frac{d\,D}{d\,S}\right),$$

wobei D Dichte, S Prozentgehalt der Lösung ist, und findet so K stets < 1 ($1 - k$ eine kleine Zahl).

Unter dieser Annahme wird nun gefolgert, daß der Kontraktionskoëffizient K sich bei allen Salzen mit steigender Verdünnung der Einheit nähert, und die Temperatursteigerung wie die Verdünnung wirkt. Auch diese Folgerung ist aus der tatsächlich eintretenden Massenänderung infolge chemischer Dissoziation leicht ersichtlich.

Die Vergleichung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate (siehe später bei Wärmewirkung) zeigt deutlich eine in gleichem Sinne wie die Verdünnung wirkende Beeinflussung der Gehaltsänderungen, d. h. eine weitere Verschiebung des bereits vorhandenen Verhältnisses $CuO < SO_3$ in den Komponenten des Salzes unter Verminderung der Mengen beider Bestandteile.

Nach Charpy sollen weiter die Dichten äquimolekularer Lösungen (deren Existenz also erst nachzuweisen wäre) sich wie die Molekulargehalte verhalten. Alle die gezogenen Folgerungen stehen aber unter der Annahme, daß S als Gewichtswert des Neutralsalzes auch dem unveränderten Gewicht der Komponenten entspricht, was nicht mit der Be-

[1]) Arch. phys. [5] 29, 5—68 (1893).

obachtung übereinstimmt, denn der Wert S $CuSO_4$ aq entspricht dem Gewicht der Lösungsphase minus Gewicht des Lösungsmittels. Diese Differenz ist aber nicht gleichbedeutend mit einer bestimmten Menge von Neutralsalz, die Basis und die Säure sind nicht in dem Verhältnis in „Lösung", wie im festen Salz, d. h. sie sind in nicht äquivalenten Mengen vorhanden.

35. Die ausgedehnten Untersuchungen von F. Kohlrausch und W. Hallwachs[1]) enthalten gleichfalls keine Analysen über die genaue Zusammensetzung der untersuchten Lösungen und der Veränderung dieser Gehalte mit der Verdünnung, sie sind lediglich berechnete, und auch hier sind die Molekulargehalte (abgeleitet aus den Gewichtsmengen Salz) als ganz in die Lösung übergegangen angenommen, so daß die darauf gegründete Berechnung der Molekularvolumina der Salze in Lösung, sowie die weitere sich anschliessende Berechnung des molekularen Dichtigkeitszuwachses doch nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen können, wie eine vergleichende Berechnung aus einem der Tabellenwerte deutlich ergibt. Die so sehr genau nach der Schwimmmethode berechneten Dichten geben eben nur die Dichten der untersuchten flüssigen Phasen und diese Methode kann daher sich sehr nützlich erweisen (infolge ihrer großen Empfindlichkeit), die geringsten Änderungen im Nichtäquivalentverhältnis von Basis zu Säure anzuzeigen, resp. darauf aufmerksam zu machen, nicht aber lassen sich Änderungen im Molekulargehalt damit feststellen.

36. Die nach der Formel

[XIX] $$\frac{S-1}{m}$$

berechneten Werte, welche in einer späteren Arbeit von F. Kohlrausch[2]) sich vorfinden, wären daher erst dann erwiesen, wenn der Nachweis erbracht ist, daß die Werte von m als Gramm-Äquivalente pro Liter auch in der Lösung vorhanden sind. Alle bisherigen gewichtanalytische Bestimmungen, so z. B. beim Magnesiumsulfat als einem der von Kohlrausch untersuchten Salze, ergeben aber ein anderes Verhältnis von

[1]) Wied. Ann. IV, (N. F.) 53, 14 (1894).
[2]) Wied. Ann. (N. F.) 56, 185 (1895).

Mg: SO_3 wie 1:1 in der Lösung. Über das Kupfersulfat liegen in diesen Arbeiten leider keine Volumbestimmungen vor.

37. W. Ostwald[1]) hat in seinen volumchemischen Studien auch das Kupfersulfat, d. h. das Kupferoxyd enthalten im Sulfat in Lösung, mit in das Bereich seiner Untersuchungen über die Affinität zwischen Säuren und Basen gezogen. Benutzt wurden von ihm die 5 Urlösungen No. 124—127, und die Gehaltsbestimmungen der durch Verdünnen von konzentrierterer Lösung hergestellten verdünnten Lösungen geschahen durch mindestens je zwei Analysen (S. 395).

Leider fehlen nun gerade hier die für eine Kontrolle so wichtigen Belege und Angaben über die Art der Analysen und der benutzten Methoden. Es ist wohl anzunehmen, daß auch hier nur die Bestimmung eines Komponenten ausgeführt wurde, denn sonst müßten die Analysenzahlen mit den meinigen in Widerspruch geraten, wenn nach den Analysen von Ostwald die Äquivalenz von CuO und SO_3 in den Lösungen sich aus Bestimmungen beider Komponenten ergeben hätte.[2])

Für die in Tabelle 16 seiner Urlösungen angegebenen Werte gibt Ostwald die folgenden spezifischen Volumina für

Nr. 124 = 0,960091
125 = 0,960060
126 = 0,960045
127 = 0,96048.

Nun sind diese zu weiterem Gebrauche hergestellten Lösungen aus konzentrierteren Lösungen durch Verdünnen erhalten. Wie wir bei der Behandlung der sogenannten verdünnten Lösungen (Abschnitt 47) sehen werden, tritt mit der Verdünnung ein weiteres Wachsen der Ungleichung $CuO < SO_3$ ein, so daß also alle diese Lösungen ein stetig sich veränderndes Verhältnis der Komponenten $CuO : SO_3$ außer der Quantitätsänderung infolge Zusatzes von Wasser aufweisen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 407 (1877).

[2]) Über die Unzulässigkeit der Bestimmung nur eines Komponenten der Salze in den Lösungen vergleiche auch das unter Abschnitt 73 (Tabelle XXV) und 80 Mitgeteilte.

Über die Koinzidenz der Volumgewichte von Lösungen desselben Neutralsalzes aber mit verschiedenen Komponentenverhältnissen s. Abschnitt 64. Beziehungen zwischen spezifischem Volumen und Molekulargehalt in „Lösung" sind eben aus den beobachteten Werten von W. Ostwald gar nicht abzuleiten.

Auf den Einfluß von Nebenwirkungen, den Ostwald wohl erkannt hat, macht derselbe dann auch aufmerksam (S. 414). Zu diesen Untersuchungen ist noch in experimenteller Beziehung als sehr wichtig und für die Beurteilung der Versuchsergebnisse noch weiter ins Gewicht fallend, zu bemerken, daß zum Austreiben der Luft aus den Versuchslösungen dieselben im Dilatometer stark erhitzt wurden. Diese Art der Vorbereitung zu den Versuchen ist auch von Arrhenius bei seinen Versuchen nach der Veröffentlichung von 1883 benutzt worden. Auch G. Tammann erhitzte seine Lösungen alle lange Zeit (1883), bevor er sie benutzte.

Über die von demselben dadurch vergrößerten Fehler wird bei der Vergleichung der Versuche über die Dampfdruck- und Siedepunktsbestimmungen noch genügend Klarheit gegeben werden. Eine Zusammenstellung der Gehalte von Lösungen, die bei niederen Temperaturen hergestellt, mit solchen, die auf höhere Temperatur erhitzt waren, zeigt deutlich die Veränderung im Ungleichheitsverhältnis der Komponenten. So ist denn sehr bei der Berechnung der in Tabelle 30 der Ostwaldschen Untersuchungen zu beachten, daß die Berechnung der Größe der relativen Affinitäten auf der Basis von Massenverhältnissen an Komponenten geschehen ist, die in Wirklichkeit nicht in der Versuchslösung sich befanden. Was die Bemerkungen über hydrolytische Dissoziation anbetrifft, für welche nicht einmal der negative Beweis durch Bestimmung beider Komponenten erbracht ist, so verweise ich auf den besonderen Abschnitt hierüber. (69).

38. Eine ferner noch wichtige hierher gehörige Untersuchung von W. Ostwald behandelt die Beziehungen zwischen Volumen der Salzlösungen zum Brechungsvermögen und die Bestimmung des Teilungsverhältnisses einer

Basis zwischen zwei Säuren.[1]) Auch hier bedarf die Zusammensetzung der Versuchslösungen einer Kontrolle, d. h. ebenso wie bei den Einzelsalzen ist auch hier das gleiche der Fall, daß die Lösung nicht Basis und Säure neutralisiert im Äquivalentverhältnis enthält, so daß ein Teilungsverhältnis sich nicht ohne weiteres ableiten läßt. Solange übrigens bei Versuchen mit Gegenwart von Wasser die Aviditätsverhältnisse zwischen Basis, Säure und Wasser zueinander nicht klar liegen, ist ein Eingehen auf Versuche mit verwickelteren Verhältnissen verfrüht. Auch alle Versuche an Mischungen von Salzen, Doppelsalzen usw. sind unter gleichen Gesichtspunkten zu betrachten. Das, was man bisher aus dem Minimum oder Maximum einer Eigenschaft abgeleitet, als Neutralisationspunkt bezeichnete, ist in Wirklichkeit kein solcher, da die beanspruchte Neutralisation nie ganz stattfindet und eine Nebenreaktion zugleich vor sich geht. Die Verschiebung des Neutralisationspunktes bei der Neutralisation verschiedener Verdünnungen von äquivalenten Komponenten gibt sich daher auch notwendig in den Messungen der Neutralisationswärmen zu erkennen. (Siehe auch Abschnitt 81).

39. In seinen Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Kristallwasser) versucht L. Schneider[2]) das Verhältnis der Verdichtung beim Lösen zu berechnen, er geht natürlich auch hier von der falschen Voraussetzung aus, daß ein vollkommener Übergang des festen Salzes in die „Lösung" stets stattfindet und kommt zu den folgenden Resultaten.

Wenn die Verbindung $CuSO_4$ vom spezifischen Gewichte 3,55–3,57 unter Aufnahme von Wasser in $CuSO_4$ 5 H_2O übergeht, dem ein spezifisches Gewicht von 2,24–2,29 zukommt, so hat, wenn das Wasser darin keine größere Dichte besitzt, dasselbe darin ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1,35. Berechnet man nun ferner das spezifische Gewicht seiner wäßrigen Lösung, wieder unter der Annahme, daß der Vitriol mit dem spezifischen Gewicht 2,29 in Lösung geht, so ergibt sich bei den (angenommenen) Gehalten von

[1]) Dies. Journ. 18, 328 (1878).
[2]) Sitzungsber. Wien. Akad. 99, II b, 186 (1899).

24 %	1,16	und	1,165
16 „	1,10	„	1,106
8 „	1,05	„	1,051
	berechnetes		gefundenes
	spezifisches Gewicht.		

So findet Schneider für die schwefelsauren Salze ein Dichteverhältnis des Wassers von $^4/_3$ der Vitriole. (Für eine Reihe Halogensalze findet er auf gleiche Weise durch Rechnung einen Näherungswert von $^6/_5$.) Da nun in Wirklichkeit die Annahmen von den Gehalten zu 24, 16 und 8 % an Neutralsalz $CuSO_4$ in der Lösung falsch sind, weil diese Gehalte niemals, d. h. als Summe von äquivalenten Mengen CuO und SO_3 vorhanden sind, so zeigen diese Beispiele wieder deutlich, wohin alle solchen noch so geistreichen Beweisführungen hinleiten müssen, wenn die bewährten vorhandenen Hilfsmittel einfach unbenutzt beiseite gelassen werden und unter Verzicht auf genauere vorherige Bestimmungen der Zusammensetzung mit angenommenen aber nicht vorhandenen Voraussetzungen gearbeitet wird.

40. Die letzten mir bekannten genauen Volumbestimmungen, welche hier nicht unerwähnt bleiben können, da sie mit den Arbeiten über die Berechnung der Überführungszahlen beim Stromdurchgang in enger Verbindung stehen, sind die von Metelka[1]) an Kupfersulfat ausgeführten Bestimmungen. Ich habe lebhaft bedauert, daß gerade hier die Gelegenheit nicht benutzt worden ist, bei Nachprüfung der Hittorfschen Bestimmungen, durch genaue gewichtsanalytische Bestimmungen der Komponenten sich über Inhalt und Mengen im „Gelösten" Rechenschaft zu geben. Eine Untersuchung in dieser Richtung hätte die ganzen Arbeiten in Resultat und Folgerung wesentlich verändert. Die Unterlassung einer derartigen genauen gewichtsanalytischen Verfolgung bedauere ich hier gerade darum, weil Jahn, unter dessen Leitung die bezüglichen großen Versuchsserien von einer Anzahl seiner Schüler ausgeführt wurden, mehrfach Gelegenheit genommen hat, auf die Möglichkeit chemischer Einwirkungen hinzuweisen. Es seien nur zwei Stellen aus Jahns Elektrolyse (1883) wiedergegeben, die heute noch, trotz der zahlreichen,

[1]) Ztschr. physik. Ch. 37, 709 (1901).

seit jener Zeit behandelten Gebiete, ihre volle Berechtigung besitzen. „Es ist in der Tat unmöglich, eine abgeschlossene Theorie der Elektrolyse aufzustellen, ehe nicht als notwendiges Supplement zu Faradays Gesetz die Beziehungen zwischen Leitungsvermögen und chemischer Zusammensetzung der Elektrolyte aufgefunden worden sind" (S. 110). Ferner: „weil die thermochemischen Daten kein absolutes, sondern nur ein relatives Maß für die Affinitäten bieten, da sie die Wärmeäquivalente für eine Summe von Wirkungen repräsentieren, deren einzelne Summanden schwer, wenn überhaupt ihrer Wirkung nach zu trennen sind" (S. 127).[1]) In gleichem Sinn siehe die Äußerung von Jahn bei der Besprechung der Überführungszahlen (S. 116). Beeinflußt, vielleicht durch das große Zahlenmaterial, hat Jahn später diese mögliche chemische Dissoziation außer Acht gelassen, und so gründete sich denn sein „Entwurf einer erweiterten Theorie verdünnter Lösungen" auf die Voraussetzung: „Da also auf der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem die Abweichung nicht beruhen kann" usw.[2])

Bei der Behandlung der Leitfähigkeitsbestimmungen an Elektrolyten und besonders der berechneten Überführungszahlen wird sich Gelegenheit bieten, gerade an den, bis in die neueste Zeit, als Musterbeispiele ja in die einschlägigen Werke aufgenommenen Versuchen mit Kupfersulfat eingehend zu bestätigen, wohin die Unterlassung genauer Bestimmungen geführt hat und führen mußte.

Die Basis, auf welcher die Beweisführung von Hittorf und seiner Nachprüfer sich aufbaut, ist die, daß entgegen der Erfahrung bei der Elektrolyse von Kupfersulfat, in der Versuchsanordnung nach Hittorf, die Abscheidung von reinem Kupfer stattfinden soll, diese Kupfermenge äquivalent sein soll der gewogenen Silbermenge aus einem Silbervoltmeter, in welchem aber aus bekannten Gründen keine Neutralsalzlösung, sondern ein angesäuertes Silbernitrat sich befand. Schon die Vorschriften und Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Elektroanalyse einzuhalten sind — um in jedem Zeit-

[1]) H. Jahn, Elektrolyse, Wien (1883).
[2]) Ztschr. physik. Ch. 4, 261 (1902).

intervalle stets reines Kupfer abgeschieden zu erhalten, mußten darauf hinweisen, daß von einer Übertragung des elektrochemischen Äquivalents von Ag auf Cu (in Äquivalenz) nicht die Rede sein konnte. (Auch alle Vorschriften der Galvanotechnik bestätigen dies nur.)

Es ist also bei der Bestimmung der Überführung von Kupfer jede Nebenreaktion ausgeschlossen worden, d. h. jede solche als nicht vorhanden betrachtet worden, die gerade durch die besonderen Vorschriften unschädlich, (d. h. das Resultat nicht beeinflußend), gemacht werden sollen.

Dazu kommt noch, daß die Zusammensetzung der Versuchslösung selbst eine andere ist und in ganz anderem Sinne während der Elektrolyse Änderung in den Komponentenverhältnissen erfährt.

41. Erfreulich war es mir, daß Arndt (Charlottenburg) in der Diskussion über den Vortrag Buchners betreffend die Katalyse[1]) Gelegenheit genommen hat, offen zu erklären „.... so muß man auf das allergenaueste präparativ und analytisch arbeiten und leider existieren heute nicht selten Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete, bei denen auf die Grundbedingungen nicht genügend Wert gelegt ist, bei denen man sagen muß, ihre Ergebnisse sind sehr zweifelhaft, weil in ihnen zu viel gerechnet und zu wenig analysiert wird." Auf Grund der vielen Tausende von mir nachgesehenen Bestimmungen ist das von Arndt Gesagte nur zutreffend, vielleicht sogar zu gelinde gesagt. So beherzigenswert denn auch die Worte von Bredig im Anschluß an die Ausführungen von Arndt sind, wenn er auf eine reinliche Scheidung dringt „zwischen physikalischen Chemikern, die wirklich physikalische Chemie anwenden auf die Erscheinungen, und Leuten, welche nur irrtümlich glauben, physikalische Chemie anzuwenden," so wird mir doch Herr Bredig aus dem Gebiet physikalisch-chemischer Untersuchungen (einschließlich der Gleichgewichtsbestimmungen, Isothermenbestimmungen usw.), bei welchen Salzlösungen in irgend einer Form mit das Versuchsmaterial bilden, keine Analyse in den Veröffentlichungen angeben können, welche,

[1]) Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft 1903.

auch entsprechend der berechtigten Forderung von Arndt, befriedigende Bestimmungen beider Komponenten enthält, nach welchen sich die Äquivalenz von Basis und Säure im „Gelösten" unanfechtbar ergibt. Ich selbst habe eifrig nach solchen Analysen gesucht, ich habe keine finden können.[1]) Daß aber auch bei der Beurteilung der „Katalyse" auf Grund einer angenommenen Voraussetzung, die falsch sein muß, wenn die Gehalte der Versuchslösungen dieser Voraussetzung nicht entsprechen, alle Erklärungen auf falschen Weg geraten, wird man doch sicher zugeben.

Bei den in vorstehenden Abschnitten behandelten hauptsächlichen Arbeiten über die Volumina der Salzlösungen haben wir also wohl zu beachten, daß, wenn die daraus gewonnenen Resultate und Folgerungen bei späteren Arbeiten physikalisch-chemischer Natur eine weitere Verwendung gefunden haben, oder auf derartige Bestimmungen als Beweismaterial in Zahlenwerten zurückgegriffen wird, daß alle die so erhaltenen Zahlenwerte nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, da denselben keine genau bestimmten Gehaltswerte zugrunde liegen und nur angenommene Gehalte die Unterlage aller Berechnungen bilden.

42. In der folgenden Zusammenstellung (Tabelle XII) gebe ich nun eine Auswahl von Volumgewichtsbestimmungen in Zusammenstellung mit den ermittelten Analysenwerten der Komponenten. Alle diese Bestimmungen entstammen Arbeiten, in denen nur durch Behandeln von reinem festen Salz mit Wasser die sogenannten Lösungen unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, durch Behandeln bei entweder derselben Temperatur, bei verschiedenen Temperaturen, durch Verdünnungen, durch Konzentration solcher Verdünnungen usw., so daß also keine anderen Substanzen außer Glas zur Einwirkung gelangten.

---

[1]) Die wenigen Doppelbestimmungen z. B. von Hittorf, Hopfgartner, Bogdan, Schönrock, werde ich zu besprechen noch Gelegenheit haben. Es sei hier gleich bemerkt, daß dieselben nicht genügen.

Tabelle XII.

Beziehungen zwischen Volumgewichten und chemischer Zusammensetzung von Lösungen, erhalten durch Einwirkung von Wasser auf Neutralsalz.

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ [1] bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO_3	H_2O	an Gramm-Molekülen	im Molek. Verhältnis
	—	0,2586	—	—	0,00327488	1
61	1,00618	—	0,3197	—	0,00402502	1,229
	—	—	—	99,4217	5,560	1697,7
	—	0,3316	—	—	0,00419806	1
62	1,00645	—	0,3487	—	0,00438913	1,045
	—	—	—	99,3197	5,554	1319,6
	—	0,3367	—	—	0,00419932	1
63	1,00765	—	0,3449	—	0,00434229	1,034
	—	—	—	99,3184	5,554	1081,1
	—	0,4113	—	—	0,00520706	1
64	1,01037	—	0,4500	—	0,00566550	1,087
	—	—	—	99,3187	5,545	1056,8
	—	0,7743	—	—	0,00980264	1
65	1,011203	—	0,8227	—	0,01035779	1,056
	—	—	—	98,4020	5,447	555,6
	—	0,7741	—	—	0,00980012	1
66	1,011203	—	0,8243	—	0,01037744	0,58
	—	—	—	98,4016	5,503	561,5
	—	0,7781	—	—	0,00985075	1
67	1,011203	—	0,8270	—	0,01041193	1,056
	—	—	—	98,3949	5,303	557,6
	—	1,4835	—	—	0,01838111	1
68	1,03012	—	1,5171	—	0,01910029	1,039
	—	—	—	96,9994	5,425	289,1
	—	1,5142	—	—	0,01916977	1
69	1,03013	—	1,6991	—	0,02139041	1,115
	—	—	—	96,7868	5,413	283,3
	—	1,5104	—	—	0,0191266	1
70	1,03013	—	1,6825	—	0,02118268	1,107
	—	—	—	96,8071	5,414	283,1
	—	1,5150	—	—	0,0191799	1
71	1,03014	—	1,6907	—	0,2128591	1,09
	—	—	—	96,7943	5,414	282,3

[1]) L Gewicht der Lösung, W Gewicht des Wassers im Pyknometer. Kapazität der benutzten Pyknometer von ± 24—32 ccm.

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO_3	H_2O	an Gramm-Molekülen	im Molek. Verhältnis
	—	1,5401	—	—	0,01949767	1
72	1,03015	—	1,5838	—	0,01994004	1,023
	—	—	—	96,8761	5,418	277,9
	—	1,5397	—	—	0,01949260	1
73	1,03017	—	1,5839	—	0,01994130	1,023
	—	—	—	96,8764	5,418	277,9
	—	1,5434	—	—	0,01953944	1
74	1,03110	—	1,5846	—	0,01995011	1,021
	—	—	—	96,8710	5,417	277,2
	—	1,5434	—	—	0,01953944	1
75	1,03110	—	1,5790	—	0,01987961	1,012
	—	—	—	96,8776	5,418	277,2
	—	1,5443	—	—	0,01955083	1
76	1,03143	—	1,6007	—	0,02015281	1,030
	—	—	—	96,8550	5,416	277,02
	—	1,5452	—	—	0,01956223	1
77	1,03151	—	1,5830	—	0,01992992	1,019
	—	—	—	96,8718	5,418	276,9
	—	1,5458	—	—	0,01956983	1
78	1,03200	—	1,5854	—	0,01996019	1,019
	—	—	—	96,8688	5,417	276,7
	—	1,5460	—	—	0,01957236	1
79	1,03204	—	1,5867	—	0,01997655	1,026
	—	—	—	96,8665	5,417	276,7
	—	1,5456	—	—	0,019567296	1
80	1,03205	—	1,6675	—	0,002098823	1,072
	—	—	—	96,7869	5,413	276,6
	—	1,5467	—	—	0,01958122	1
81	1,03205	—	1,5879	—	0,01999166	1,021
	—	—	—	96,8654	5,417	276,6
	—	1,5481	—	—	0,01959895	1
82	1,03210	—	1,5703	—	0,01977008	1,009
	—	—	—	96,8816	5,418	276,4
	—	1,5481	—	—	0,01959895	1
83	1,03211	—	1,5814	—	0,01990983	1,016
	—	—	—	96,8728	5,417	276,3
	—	1,5497	—	—	0,01961920	1
84	1,03216	—	1,5758	—	0,01983932	1,011
	—	—	—	96,8745	5,418	276,1
	—	1,5509	—	—	0,01963449	1
85	1,03217	—	1,5757	—	0,01983806	1,010
	—	—	—	96,8734	5,417	275,9
	—	1,5578	—	—	0,01972175	1
86	1,03218	—	1,5789	—	0,01987835	1,007
	—	—	—	96,8633	5,417	274,6

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO_3	H_2O	an Gramm-Molekülen	im Molek. Verhältnis
	—	1,5592	—	—	0,01973948	1
87	1,03219	—	1,5758	—	0,01983932	1,005
	—	—	—	96,8650	5,417	274,1
	—	1,5608	—	—	0,01975973	1
88	1,03248	—	1,5758	—	0,01983932	1,004
	—	—	—	96,8634	5,417	274,1
	—	1,5623	—	—	0,01977872	1
89	1,03248	—	1,5733	—	0,01980785	1,001
	—	—	—	96,8644	5,417	273,9
	—	1,5623	—	—	0,01977872	1
90	1,03248	—	1,5750	—	0,01982925	1,002
	—	—	—	96,8617	5,417	273,8
	—	1,5555	—	—	0,01979263	1
91	1,03249	—	1,5931	—	0,02005713	1,013
	—	—	—	96,8513	5,416	273,6
	—	1,5616	—	—	0,01976986	1
92	1,03249	—	1,7421	—	0,02193304	1,109
	—	—	—	96,6963	5,408	273,5
	—	1,5620	—	—	0,01977492	1
93	1,03250	—	1,7422	—	0,021934298	1,109
	—	—	—	96,6958	5,408	273,5
	—	1,5624	—	—	0,01977998	1
94	1,03251	—	1,7439	—	0,02195570	1,109
	—	—	—	96,6937	5,408	273,5
	—	1,6098	—	—	0,02038007	1
95	1,03253	—	1,6919	—	0,02130102	1,045
	—	—	—	96,6983	5,408	265,3
	—	1,6152	—	—	0,02044843	1
96	1,03255	—	1,7082	—	0,02144829	1,048
	—	—	—	96,6816	5,417	264,4
	—	1,6155	—	—	0,02045223	1
97	1,03255	—	1,7033	—	0,02144455	1,048
	—	—	—	96,8812	5,417	264,4
	—	1,6098	—	—	0,02038007	1
98	1,03260	—	1,6939	—	0,02132620	1,046
	—	—	—	96,2963	5,385	264,2
	—	1,6331	—	—	0,02067505	1
99	1,03261	—	1,6489	—	0,02075965	1,004
	—	—	—	96,7179	5,409	261,6
	—	1,6210	—	—	0,02052186	1
100	1,03264	—	1,6502	—	0,02077602	1,012
	—	—	—	96,7288	5,409	263,5
	—	2,9468	—	—	0,03730645	1
101	1,06208	—	2,9993	—	0,037761197	1,012
	—	—	—	94,0539	5,260	140,9

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO_3	H_2O	an Gramm-Molekülen	im Molek. Verhältnis
	—	5,7373	—	—	0,07263322	1
102	1,12647	—	5,7836	—	0,07281552	1,002
	—	—	—	88,4791	4,948	68,11
	—	5,7281	—	—	0,67251775	1
103	1,12672	—	5,9667	—	0,07512075	1,103
	—	—	—	88,3052	4,938	67,88
	—	5,7263	—	—	0,67249496	1
104	1,12673	—	6,0179	—	0,07576536	1,102
	—	—	—	88,2558	4,936	67,17
	—	7,6915	—	—	0,09737439	1
105	1,17852	—	7,8075	—	0,09829643	1,009
	—	—	—	84,5010	4,726	48,5
	—	7,7309	—	—	0,09787319	1
106	1,17853	—	7,8184	—	0,09843366	1,005
	—	—	—	84,4507	4,723	48,2
	—	7,7435	—	—	0,09803271	1
107	1,17854	—	7,8120	—	0,09835308	1,003
	—	—	—	84,4445	4,722	48,1
	—	7,8459	—	—	0,09932909	1
108	1,17894	—	8,0199	—	0,10097061	1,016
	—	—	—	84,1342	4,705	47,2
	—	7,8698	—	—	0,09963169	1
109	1,17910	—	8,0388	—	0,10120849	1,015
	—	—	—	84,0914	4,703	47,2
	—	7,8745	—	—	0,09969117	1
110	1,17919	—	8,0368	—	0,10118331	1,015
	—	—	—	84,0887	4,703	47,18
	—	8,1669	—	—	0,10339295	1
111	1,17995	—	8,2993	—	0,10448819	1,005
	—	—	—	83,5338	4,672	45,18
	—	8,1696	—	—	0,10342714	1
112	1,18290	—	8,3258	—	0,10482182	1,003
	—	—	—	83,5046	4,670	45,13
	—	8,1998	—	—	0,10380949	1
113	1,18294	—	8,3101	—	0,10462416	1,007
	—	—	—	83,4901	4,669	44,98
	—	7,9702	—	—	0,10090273	1
114	1,18301	—	8,7035	—	0,10957707	1,086
	—	—	—	83,3263	4,660	46,18
	—	7,4246	—	—	0,09399544	1
115	1,20780	—	9,2921	—	0,11698754	1,138
	—	—	—	83,2838	4,655	49,52

Wie schon aus der Tabelle XII ersichtlich, sind in keinem Falle aller dieser Vergleichswerte, die zum Teil noch aus Serienbestimmungen entnommen sind, die reinen Äquivalentverhältnisse von CuO und SO_3 wie im Neutralsalze in die „Lösungen“ übergegangen, und es zeigt sich deutlich, daß die Bestimmung des Volumgewichts (außer für praktische Zwecke innerhalb gewisser Grenzen) auf keinen Fall bei wissenschaftlichen Untersuchungen zur Gehaltsbestimmung der Lösungen an Neutralsalz Anwendung finden darf, ebensowenig, wie aus einer Verdünnungsform die Veränderung des Gehaltes an Neutralsalz aus der benutzten Urlösung abgeleitet werden darf.

Die in der Tabelle für 100 g Lösung umgerechneten Werte behufs Vergleichung sind nicht Mittelwerte aus den Serienbestimmungen, sondern stets aus den Werten einer herausgegriffenen Analyse berechnet. Ich habe mich nicht für berechtigt gehalten, die Mittelwerte aus den mehrfachen Bestimmungen abzuleiten und diese auf 100 g umzurechnen. Es kommt jeder der Analysen die gleiche Berechtigung auf die annähernde Genauigkeit zu und die stets erhaltenen mehr oder weniger großen Differenzen haben eben verschiedene Ursachen. Ein Teil der Volumgewichtbestimmungen geschah direkt vor der Entnahme der Gewichtsmengen für die Analysen, es ist dies die genaueste Methode, die aber nicht immer ausführbar ist. Vielfach ist es nach der Versuchsanordnung oder dem Zwecke des Versuches nicht möglich, die zu den Analysen bestimmte Mengen längere Zeit stehen zu lassen, um eine vollkommene Trennung der fein verteilten festen Phase von der Lösungsphase abzuwarten, ohne die Fehler in anderer Richtung zu vergrößern (Filtrationen durch Papier sind nur in besonderen Fällen erlaubt und der Einfluß dann aber in bezug auf Konzentrationsänderungen usw. stets zu kontrollieren).

In den Abschnitten über „die Salzlösungen“ wird die Beeinflussung von Verdünnung, Konzentration und Erwärmung ausführlich behandelt werden und es wird sich daraus deutlich ergeben, welche vorsichtige Behandlung derartige Lösungen bis zum Abwiegen für die Analysen erfahren müssen, wenn nicht Verschiebungen in den Komponentenver-

hältnissen, durch Änderung der Temperatur, Trübungen usw. die Analysenresultate mit beeinflussen sollen.

Die sogenannten Salzlösungen.

43. Als ich auf Grund zahlreicher, im Verlauf einer Reihe von Jahren ausgeführter gewichtsanalytischer Bestimmungen zu der Überzeugung kam, daß alle Neutralsalze durch Wasser mehr oder weniger eine chemische Dissoziation erleiden, das „Gelöste" also stets der Lösungsphase eines mehr oder weniger labilen heterogenen Gleichgewichtssystems entspricht, habe ich zugleich begonnen, das Gebiet der physikalisch-chemischen Untersuchungen von Salzlösungen einer genauen Durchsicht zu unterziehen und in den betreffenden Originalarbeiten festzustellen gesucht, was über die so wichtige Herstellung der untersuchten Salzlösungen mitgeteilt ist und auf welche Weise die Gehalte an Komponenten (welche das feste Neutralsalz bilden), vor und im Verlauf der Versuche, in den „Lösungen" festgestellt worden sind.

Der Widerspruch der zwischen meinen Analysenergebnissen und den Voraussetzungen lag, nach welchen letzteren bei der Bestimmung der Eigenschaften von Elektrolyten der vollkommen quantitativ verlaufende Übergang des festen Neutralsalzes in die Lösung Bedingung ist, mußte hier seine Aufklärung finden. Dabei ging ich von der doch wohl berechtigten Anschauung aus, daß, gerade hier bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen an Elektrolyten, bei dem so angeschwollenen Zahlenmaterial und unter Berücksichtigung der zum Teil so ungemein großen Empfindlichkeit der physikalisch-chemischen Methoden, auch die genauesten Bestimmungen der Zusammensetzung der Lösungen Berücksichtigung gefunden haben mußten. Die geringste Änderung im Komponentenverhältnis von Basis zu Säure im Gelösten mußte ja doch auch sofort ihren Einfluß auf die Größe der zu bestimmenden Eigenschaft geltend machen, wie dies ja durch sehr geringe künstliche Zusätze sofort deutlich nachweisbar wird.

44. Langwierige und zeitraubende Nachforschungen in dieser Richtung haben nun leider ein Ergebnis gehabt, das ich nicht erwartet hätte.

Es sind von mir bis jetzt über 20000 (zwanzigtausend) Einzelbestimmungen physikalisch-chemischer Untersuchungen an Salzlösungen in den Originalmitteilungen nachgesehen[1]) und zwar, außer den physikalischen Eigenschaftsbestimmungen an Neutralsalzlösungen selbst, eine größere Zahl von Gleichgewichtsuntersuchungen, die ja auch zum Teil recht merkwürdige Schlußfolgerungen ergeben haben, ferner kamen dazu solche Arbeiten physikalischen Inhalts, bei welchen gleichfalls eine genaue Kontrolle der Zusammensetzung vorausgesetzt werden mußte; hierher gehören die Untersuchungen über die Schmelzung, Dehydratation und Hydratation der Salze, Überführungsbestimmungen, Herstellung von Kolloïden usw.

In dieser großen Zahl von Untersuchungen sind nun nach den Originalmitteilungen nachweisbar die allermeisten Lösungen ohne jede vorhergehende chemische Analyse derselben benutzt worden.

Wenige Arbeiten enthalten Angaben über die Bestimmung eines Komponenten des Neutralsalzes, nach welcher dann natürlich die Quantität des andern Komponenten immer zu Neutralsalz leicht ergänzt werden konnte durch Rechnung, so daß hieraus wieder die Menge Salz und Lösungsmittel in Lösung, und somit weiter stets ein Molekulargehalt in Lösung sich berechnen ließ.

Bei diesen letzteren Bestimmungen eines Komponenten nehmen wiederum die titrimetrischen Bestimmungen, namentlich in den letzten Dezennien, eine bevorzugte Stellung ein.

Nur ein sehr kleiner Teil davon enthält wirklich gewichtsanalytische Bestimmungen des einen Komponenten. In ein paar vereinzelten Fällen fand ich beide Komponenten tatsächlich bestimmt. Auf diese gewichtsanalytischen Bestimmungen, unter denen sich als erste wichtige auch eine Doppelbestimmung bei Hittorf findet (KCl), komme ich bei der Prüfung der Überführungsbestimmungen noch zurück, da diese Bestimmungen eine Prüfung geradezu herausfordern.

---

[1]) In dieser Zahl ist die große Zahl thermochemischer Werte über Lösungswärme, spezifische Wärme der Salze, Neutralisationswärme usw. gar nicht mitgezählt.

45. Der Zeitabstand, auf welchen sich diese große Zahl durchgesehener Bestimmungen verteilt, umfaßt die Zeit der 50er Jahre bis heute, so daß die Arbeiten von Kremers (1853), Hittorf (1853—59), Gerlach (1859), Graham (1850) hier als die ersten größeren und einflußreichen Arbeiten zu erwähnen wären. Namentlich sind es die Tabellen von Gerlach aus jener Zeit, welche ganz besonders hier hervorzuheben sind, da nach diesen Tabellen noch bis in allerneueste Zeit tausende von Gehalten aus den ermittelten spezifischen Gewichten der Lösungen berechnet worden sind.

46. Diese Gerlachschen Zahlentabellen enthalten neben 476 ausgeführten Volumbestimmungen 3345 durch Interpolationsrechnung[1]) aus diesen abgeleitete Werte, die sich wiederum fast durchweg aus Rückstandswägungen herleiten lassen.

Ist es nun auch selbstverständlich, daß im Laufe der Jahre die Zahlenwerte physikalischer Bestimmungen durch die Verbesserung der Methoden eine größere Genauigkeit erhalten haben, so ändert dies doch nichts an der Tatsache daß alle physikalischen chemischen Untersuchungen an Salzlösungen in Anordnung, Zweck der Methoden und Auslegung der Ergebnisse sich immer auf die angenommene Voraussetzung stützen, daß das Versuchsmaterial — die Lösung — sowohl vor wie während der Versuche keine Änderung im Massen- und Äquivalentverhältnis von Basis zu Säure — den salzbildenden Bestandteilen — erleidet. Ausgenommen sind natürlich alle diejenigen Versuche, die in Anordnung und Zweck bereits auf eine beabsichtigte Änderung in den Gehalten hinzielen (Diffusion, Osmose, Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfen, Verdünnung, Ausfrieren, Elektrolysen usw.).

Über die in dieser Beziehung sich ergebende Gruppierung von Versuchsanordnungen verweise ich auf eine spätere Zusammenstellung.

47. Eine der gebräuchlichsten Formen der Herstellung von Salzlösungen ist die aus festem Salz (gewogen) und Wasser (gewogen oder bei bestimmter Temperatur gemessen). In der

[1]) Siehe die vergleichende Berechnung Tabelle XI zu Abschnitt 24.

Tabelle XIII gebe ich eine Zusammenstellung der auf diese Weise hergestellten Lösungen von Kupfersulfat in 6 verschiedenen „Konzentrationen".

Die andere noch beliebtere Form der Herstellung von Salzlösungen ist diejenige, wonach aus einer gegebenen Lösung durch Zusatz von Lösungsmittel Lösungen von verschiedenen geringeren Gehalten an Neutralsalz erhalten werden sollen. Hierher gehört die Zusammenstellung der Tabelle XIV.

Die Analysen dieser „Lösungen" zeigen nun stets das von mir immer beobachtete Ungleichheitsverhältnis $SO_3 > CuO$ und findet dies nach der Umrechnung auf Vergleichswerte (Spalte 7—9, Tabelle XIII und XIV) in den Molekülzahlen und Molekularverhältnissen (Spalte 10 und 11 dieser Tabellen) seinen Ausdruck.

48. Es ist nun von größter Bedeutung für die Bewertung der Konzentrationszeichen in den theoretischen Betrachtungen und entwickelten Formulierungen, welche auf Grund der Experimentalergebnisse der physikalischen Bestimmungen an Salzlösungen entstanden sind, an einem Beispiele einmal genau festzustellen, wohin die Unterlassung gewichtsanalytischer Bestimmungen geführt hat und führen mußte.

Dazu bieten die in den Tabellen XIII und XIV erhaltenen Werte schon ein hinreichendes Material. Eine solche Durchführung der Berechnungen gibt dann zugleich Anhaltspunkte über die Größe und Variabilität der Änderung in den Komponentenverhältnissen anderer Salze, so daß bei der Betrachtung der bei andern Salzen ermittelten Werte auf diese Berechnungen einfach hingewiesen werden kann.

Bei der Behandlung der Molekularvolumina und Volumänderung von Salzlösungen findet sich bereits in Tabelle XII eine Zusammenstellung, in welcher die auf verschiedene Weise erhaltenen Kupfersulfatlösungen, deren Gehalte und bestimmte Volumgewichte in Vergleich gebracht sind. Auch in dieser Tabelle zeigen sich Komponentenverhältnisse, die keineswegs außer Betracht gelassen werden können, wenn es sich um Vergleichung von Molekular-Gehalt und Eigenschaft (Volumen) handelt. Die Tabelle XV gibt für die oben erwähnten Lösungen (Tabelle XIII und XIV) die Berechnung der Gehalte nach

der bisher gewohnten Methode, abgeleitet aus den abgewogenen zu lösenden Mengen Salzes, so daß sich dann die in Spalte 12 und 13 erhaltenen Molekularverhältnisse von Salz und Wasser ergeben müssen.

49. In der Tabelle XVI ist die Berechnung durchgeführt, ausgehend nicht vom abgewogenen Salz, sondern von der Bestimmung des Gehaltes an dem einen Komponenten CuO.

Die gleiche Berechnungsform der Gehalte, aber auf Grund der Bestimmungen des andern Komponenten SO_3 gibt die Tabelle XVII.

Zur Vergleichung dieser auf drei verschiedene Weise erhaltenen (und unter sich natürlich schon selbst differierenden) Gehalte gibt die Tabelle XVIII die Gehaltsbestimmungen derselben Lösungen nach den gewichtsanalytischen Werten, die für beide Komponenten, CuO und SO_3, erhalten wurden.

50. Wir sehen also, zu welchen Widersprüchen schon in den physikalisch-chemischen Untersuchungen verschiedene Experimentatoren gelangen können, wenn sie sich verschiedener Methoden bei den Gehaltsbestimmungen bedienten.

Zugleich ergibt sich aber, daß alle diese drei Methoden selbst falsche Werte geben und nur die Molekularverhältnisse Spalte 7, Tabelle XVIII dem wahren Gehalte entsprechen, resp. sich nähern.

Auch für die Kontrolle der theoretischen Betrachtungen über den Einfluß der Entziehung des Lösungsmittels aus den Salzlösungen und die dadurch notwendig sich ändernden physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen bieten die Analysenwerte der behandelten Lösungen (Tabelle XIII und XIV) geeignetes Material. Bei den verdünnten Lösungen wird ja noch genügend auf die merkwürdige Beobachtung der veränderten Eigenschaften hingewiesen. Hier haben wir gleichermaßen den umgekehrten Fall bei der Betrachtung der Übergänge verdünnter Lösungen zu den konzentrierteren.

Tabelle XIII.

Verdünnungsreihe I aus festem Salz mit verschiedenen Mengen Wasser.

A) 5,15 g $CuSO_4 5H_2O$ + 50 ccm H_2O entsprechend 10,3 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Menge	bestimmt als		berechnet als		Gehalt in 100 g der Lösung in g			in Molekülgrammen	Mol.-Verhältnis
		Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O		
	—	0,2633	—	0,2632	—	2,9468	—	—	0,3731	1
116	8,9320	—	0,7814	—	0,2679	—	2,9997	—	0,03778	1,013
	—	—	—	—	—	—	—	94,0535	5,260	140,9
	—	0,3069	—	0,3068	—	2,9581	—	—	0,03744	1
117	10,3711	—	0,9104	—	0,3122	—	3,0103	—	0,3787	1,011
	—	—	—	—	—	—	—	94,0316	5,259	140,4
	—	0,3073	—	0,3072	—	2,9497	—	—	0,03733	1
118	10,4136	—	0,4139	—	0,3134	—	3,0099	—	0,03787	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	94,0404	5,259	140,8

B) 5,13 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.

	—	0,0790	—	0,0789	—	1,5443	—	—	0,01955	1
119	5,1090	—	0,2385	—	0,0818	—	1,6007	—	0,02149	1,099
	—	—	—	—	—	—	—	96,8550	5,4171	277,09
	—	0,1130	—	0,1129	—	1,5200	—	—	0,01924	1
120	7,4301	—	0,3368	—	0,1155	—	1,5542	—	0,01455	1,016
	—	—	—	—	—	—	—	96,9258	5,420	281,7
	—	0,1103	—	0,1102	—	1,5280	—	—	0,01934	1
121	7,2113	—	0,3251	—	0,1115	—	1,5596	—	0,01962	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	96,9124	5,420	280,2
	—	0,1104	—	0,1103	—	1,5294	—	—	0,01935	1
122	8,3429	—	0,3803	—	0,1304	—	1,5628	—	0,01966	1,009
	—	—	—	—	—	—	—	96,8988	5,419	276,4

122	8,8429	—	0,3803	—	0,1304	—	1,5628	—	0,01966	1,009
	—	—	—	—	—	—	—	96,8988	5,419	276,4

C) 25,0 gr Salz + 500 ccm H_2O entsprechend 5,0 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.

	—	0,1814	—	0,1813	—	1,5509	—	—	0,01963	1
123	11,6894	—	0,5372	—	0,1842	—	1,5757	—	0,01982	1,009
	—	—	—	—	—	—	—	96,8734	5,427	278,3
	—	0,0920	—	0,9019	—	1,4885	—	—	0,01876	1
124	6,2633	—	0,2770	—	0,0950	—	1,5171	—	0,01909	1,018
	—	—	—	—	—	—	—	96,9994	5,425	289,1
	—	0,1380	—	0,1329	—	1,5467	—	—	0,01958	1
125	8,5960	—	0,3980	—	0,1365	—	1,5879	—	0,01999	1,021
	—	—	—	—	—	—	—	96,8654	5,4177	276,69
	—	0,1730	—	0,1729	—	1,4901	—	—	0,01886	1
126	11,6030	—	0,5121	—	0,1759	—	1,5161	—	0,01913	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	96,9938	5,424	287,6

D) 5,272 g Salz + 150 ccm H_2O entsprechend 3,515 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.

	—	0,0667	—	0,0666	—	1,0552	—	—	0,013360	1
127	6,3173	—	0,2000	—	0,0686	—	1,0855	—	0,013659	1,022
	—	—	—	—	—	—	—	97,8303	5,473	409,6
	—	0,1179	—	0,1178	—	1,0490	—	—	0,013278	1
128	11,2333	—	0,3563	—	0,1222	—	1,0883	—	0,013694	1,031
	—	—	—	—	—	—	—	97,8627	5,473	412,1
	—	0,1151	—	0,1149	—	1,0478	—	—	0,013253	1
129	10,9722	—	0,3456	—	0,1185	—	1,0799	—	0,013588	1,025
	—	—	—	—	—	—	—	97,8723	5,474	413,0

E) 5,13 g Salz + 200 ccm H_2O entsprechend 2,565 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.

	—	0,0664	—	0,0663	—	0,7781	—	—	0,009851	1
130	8,5204	—	0,2057	—	0,0705	—	0,8270	—	0,010416	1,057
	—	—	—	—	—	—	—	98,4949	f 5079	559,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Menge	bestimmt als		berechnet als		Gehalt in 100 g der Lösung in g			in Molekülgrammen	Mol.-Verhältnis
		Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O		
	—	0,0660	—	0,0659	—	0,7461	—	—	0,00945	1
131	8,8385	—	0,2062	—	0,0707	—	0,8003	—	0,01007	1,052
	—	—	—	—	—	—	—	98,4536	5,506	553,5
	—	0,0889	—	0,0888	—	0,7822	—	—	0,009901	1
132	11,3574	—	0,2659	—	0,0912	—	0,8210	—	0,010205	1,031
	—	—	—	—	—	—	—	98,3968	5,5035	555,8
	—	0,1905	—	0,1904	—	0,7831	—	—	0,009912	
133	24,3102	—	0,5858	—	0,2009	—	0,8267	—	0,010402	1,049
	—	—	—	—	—	—	—	98,3902	5,5031	555,2
	F) 5,20 g Salz + 500 ccm H_2O entsprechend 1,04 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.									
	—	0,1296	—	0,1295	—	0,2586	—	—	0,003274	1
134	50,1002	—	0,4671	—	0,1602		0,3197	—	0,004076	1,24
	—	—	—	—	—		—	99,4217	5,560	1698,2
	—	0,1150	—	0,1149	—	0,2599	—	—	0,003289	1
135	44,2310	—	0,4141	—	0,1420		0,3211	—	0,004116	1,251
	—	—	—	—	—		—	99,4190	5,560	1690,4
	—	0,0929	—	0,0928	—	0,2513	—	—	0,003181	1
136	36,9234	—	0,3455	—	0,1155		0,3129	—	0,003937	1,237
	—	—	—	—	—		—	99,4358	5,561	1748,2

51. In der Tabelle XIX findet sich als erste Zusammenstellung Spalte 1—9 links eine solche, in welcher die früher auf Salz und Wasser (aus abgewogenen Mengen beider) berechneten Werte in die Komponenten CuO, SO_3 und H_2O zerlegt worden sind, um sie mit den gewichtsanalytisch erhaltenen Zahlenwerten Spalte 10—13 rechts vergleichbar machen zu können, so daß wir die aus Abwägung und aus Analysen sich ergebenden Molekularverhältnisse der Komponenten nun auch vergleichender Weise zusammenstellen können (Spalte 10 und 11 sowie 12 und 13).

52. Wir können hiernach folgende Vergleichsberechnungen durchführen, nach welchen ja mehrfach Gehalte bestimmt wurden.

1. Berechnung der Gehalte aus den Lösungen II—VI, derart, daß so viel Wasser entzogen gedacht wird, um die beabsichtigte Konzentration der nächst konzentrierteren dieser Lösungen zu erhalten.

Wir erhalten dann die in der Tabelle XX sich ergebende Zusammenstellung. Die Veränderung in den Verhältnissen der Komponenten zu dem Lösungsmittel ergibt sich dann aus der Vergleichung der Spalten 8 und 14.

53. Eine weitere nicht unwesentliche Berechnung findet sich in Tabelle XXI. Hier sind sämtliche verdünnte Lösungen II—VI so weit konzentriert gedacht, daß sie die Mengen an Wasser entzogen bekommen haben, um auf den Gehalt der konzentriertesten I zu gelangen. Nach den theoretischen Betrachtungen müßten sämtliche der fünf Lösungen dann den gleichen Gehalt der Lösung I angenommen haben. Die Vergleichung der Werte der Lösungen I—VI in den Spalten 13 und 14 zeigt, zu welchen notwendig sich ergebenden Abweichungen eine solche Operation führen muß und wie große Irrtümer sich in die theoretischen Entwicklungen auf diese Weise einschleichen müssen, wenn die Ausgangslösungen keine genügende Untersuchung auf ihre Zusammensetzung erfahren haben. Ich schließe hier noch an, daß diese Konzentrationen durch Entziehung des Lösungsmittels bei derselben und gleichen Temperatur hergestellt gedacht sind, bei der die Lösungen aus Salz und Wasser selbst hergestellt wurden. Bei Temperatur-

Tabelle XIV.

Verdünnungsreihe II. Verdünnungsformen aus gegebener Lösung mit verschiedenen Mengen Lösungsmittel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Menge	bestimmt als		berechnet als		Gehalt in 100 g Lösung			in Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis
		Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O		
		A) Gegebene Ausgangslösung.								
	—	0,1614	—	0,1613	—	5,7312	—	—	0,07256	1
137	2,8144	—	0,4741	—	0,1626	—	5,7774	—	0,07269	1,0017
	—	—	—	—	—	—	—	88,4785	4,9477	68,18
	—	0,3043	—	0,3042	—	5,7275	—	—	0,07250	1
138	5,3112	—	0,8940	—	0,3065	—	5,7708	—	0,07261	1,0015
	—	—	—	—	—	—	—	88,4518	4,9469	68,23
	—	0,2945	—	0,2944	—	5,7011	—	—	0,07216	1
139	5,1464	—	0,8662	—	0,2970	—	5,7710	—	0,07262	1,0016
	—	—	—	—	—	—	—	88,5279	4,9511	68,61
		B) Verdünnung von 10 ccm von A mit 50 ccm H_2O.								
	—	0,0761	—	0,0760	—	1,0719	—	—	0,01357	1
140	7,0900	—	0,2262	—	0,0776	—	1,0914	—	0,01373	1,0117
	—	—	—	—	—	—	—	97,8367	5,4710	403,17
	—	0,1021	—	0,1020	—	0,9789	—	—	0,01239	1

	—		—		—		—			97,8367	5,4710	403,17
141	10,4200	0,1021	0,3225	0,1020	0,1106	0,9789	1,0614	—	97,9597	0,01239 0,01335 5,4786	1 1,077 442,17
142	8,4372	0,0831	0,2610	0,0830	0,0895	0,9837	1,0608	—	97,9555	0,01245 0,01336 5,4785	1 1,073 440,04

C) Verdünnung von 10 ccm von A mit 50 ccm H_2O.

143	7,9208	0,0466	0,1442	0,0465	0,0494	0,5876	0,6236	—	98,7888	0,00744 0,00784 5,525	1 1,053 742,66
144	15,3520	0,0820	0,2645	0,0819	0,0907	0,5399	0,5908	—	98,8693	0,00683 0,00743 5,529	1 1,087 809,51
145	10,2204	0,0546	0,1767	0,0545	0,0606	0,5322	0,5929	—	99,8749	0,00674 0,00747 5,529	1 1,108 820,32

D) Verdünnung von 10 ccm von A mit 150 ccm H_2O.

146	8,3882	0,0346	0,1101	0,0345	0,0377	0,4113	0,4494	—	99,1392	0,00436 0,00475 5,5438	1 1,089 1271,50
147	22,2406	0,0822	0,2589	0,0821	0,0888	0,3602	0,3993	—	99,2406	0,00458 0,00502 ,6550	1 1,096 1211,7
148	15,3245	0,0566	0,1781	0,0565	0,0611	0,3686	0,3986	—	99,2328	0,00465 0,00501 5,549	1 1,077 1193,3

Tabelle XV.

A. I.

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12
Laufende Nr.		Berechnung der Gehalte aus der Herstellungsform mit festem Salz und Wasser auf $CuSO_4$ in Lösung											
		abgewogen in g		entsprechend für 100 g von		demnach Gehalt an Komponenten				entsprechend		in Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis
		S = Salz	W = Wasser	$CuSO_4 5H_2O$	H_2O	CuO	SO_3	Kristall Wasser	Lösung Wasser	$CuSO_4$	H_2O		
		5,15	—	9,338	—	2,9760	—	—	—	5,9704	—	0,03767	1,0
149	I	—	—	—	—	—	2,9944	—	—		—		
		—	—	—	—	—	—	3,3676	—	—	94,0395	5,2594	139,60
		—	50,0	—	90,662	—	—	—	90,6719	—			
		5,13	—	4,878	—	1,5546	—	—	—	3,1187	—	0,01969	1,0
150	II	—	—	—	—	—	1,5641	—	—		—		
		—	—	—	—	—	—	1,7593	—	—	96,8813	5,4184	275,30
		—	100,0	—	95,122	—	—	—	95,1220	—			
		25,0	—	4,761	—	1,5173	—	—	—	3,0438	—	0,01921	1,0
151	III	—	—	—	—	—	1,5265	—	—		—		
		—	—	—	—	—	—	1,7173	—	—	96,9562	5,4226	282,28
		—	500,0	—	95,239	—	—	—	95,2389	—			
		5,27	—	3,394	—	1,0816	—	—	—	2,1698	—	0,01369	1,0
152	IV	—	—	—	—	—	1,0882	—	—		—		
		—	—	—	—	—	—	1,2242	—	—	97,8302	5,4714	399,60
		—	150,0	—	96,606	—	—	—	96,6060	—			
		5,13	—	2,500	—	0,7967	—	—	—	1,5983	—	0,01008	1,0
153	V	—	—	—	—	—	0,8016	—	—		—		
		—	—	—	—	—	—	0,9017	—	—	98,4017	5,5034	545,97
		—	200,0	—	97,500	—	—	—	97,500	—			

153	V	—	—	—	—	—	—	0,9017	—	—	98,4017	5,5034	545,97
		—	200,0	—	97,500	—	—	—	97,500	—			
154	VI	5,20	—	1,029	—	0,3279	—	—	—	0,6578	—	0,00415	1,0
		—	—	—	—	—	0,3299	—	—	—			
		—	—	—	—	—	—	0,3712	—	—	99,3432	5,5560	1338,79
		—	500,0	—	98,971	—	—	—	98,9710	—			

B. I.

Laufende Nr.		Berechnung der Gehalte aus den Herstellungsformen aus gegebener Lösung und Wasser											Mol.-Verhältnis
		Ausgangslösung 10 ccm	Zusatz des Lösungsmittels	nach dem berechneten Gehalte der Lösung mit 11,4962 $CuSO_4$ (Nr. 164)					nach den berechneten Gehalten der Lösung mit 11,5203 $CuSO_4$ (Nr. 174)				
				$CuSO_4$	H_2O	in 100 g	in g-Mol.	Mol.-Verh.	$CuSO_4$	H_2O	in 100 g	in Gramm-Molekülen	
155	VII	10ccm = 11,2647 g	—	1,1496	—	1,8764	0,011804	1,0	1,1520	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	1,8803	—	—
			50,00	—	60,1151	98,1236	5,4878	464,10	—	60,1127	—	—	—
156	VIII	10ccm = 11,2647 g	—	1,1496	—	1,0332	0,00652	1,0	1,1520	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—	1,0355	—	—
			100,00	—	160,1151	98,9668	5,5350	848,92	—	110,1127	—	—	—
157	IX	10ccm = 11,2647 g	—	1,1496	—	—	—	—	1,1520	—	0,7143	0,00450	1,0
			—	—	—	0,7128	—	—	—	—	—	—	—
			150,00	—	160,3151	—	—	—	—	160,1127	99,2857	5,5528	1233,95

Tabelle XVI.

A. II.

1		2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.		Gehalte der Lösungen nach der SO_3-Bestimmung allein berechnet (Tabelle XVIII Spalte 2)				Mol.-Verhältnis	nach Analyse Nr.
		auf SO_3	entsprechend $CuSO_4$	H_2O	in Gramm-Mol.		
158	I	2,9642	5,9110	—	0,037300	1,0	
			—	94,1890	5,30140	142,12	
159	II	1,5289	3,0489	—	0,019239	1,0	
			—	97,0511	5,4222	281,83	
160	III	1,4922	2,9757	—	0,018708	1,0	
			—	97,0243	5,4264	290,57	
161	IV	1,0614	2,1166	—	0,01336	1,0	
			—	97,8834	5,4755	490,84	
162	V	0,7508	1,4966	—	0,00944	1,0	
			—	98,5034	5,5091	582,41	
163	VI	0,2601	0,5187	—	0,00327	1,0	
			—	99,4813	5,5638	1701,46	

B. II.

164	VII	5,7650	11,4962	—	0,07254	1,0	
			—	88,5038	4,9498	68,235	
165	VIII	1,0782	2,1501	—	0,01359	1,0	
			—	97,8499	5,4725	402,68	
166	IX	0,5911	1,1787	—	0,00743	1,0	
			—	98,8213	5,5269	743,86	
167	X	0,4137	0,8250	—	0,00520	1,0	
			—	99,1750	5,5467	1066,67	

Tabelle XVII.

A. III.

1		2	3	4	5	6	
Laufende Nr.		Gehalt der Lösungen nach der SO_3-Bestimmung allein berechnet (Tabelle XVIII Spalte 3)				Mol.-Verhältnis	nach Analyse Nr.
		auf CuO	entsprechend $CuSO_4$	H_2O	in Gramm-Mol.		
168	I	2,9819	5,9816	—	0,037745	1,0	
			—	94,0184	5,2279	138,50	
169	II	1,5449	3,0991	—	0,019556	1,0	
			—	96,9009	5,4194	277,12	
170	III	1,5081	3,0252	—	0,019090	1,0	
			—	96,9748	5,4236	284,11	
171	IV	1,0791	2,1646	—	0,01365	1,0	
			—	97,8354	5,4717	400,86	
172	V	0,7955	1,5958	—	0,01070	1,0	
			—	98,4042	5,5036	514,35	
173	VI	0,3178	0,6375	—	0,00402	1,0	
			—	99,3652	5,5573	1382,41	

B. III.

174	VII	5,7429	11,5203	—	0,07269	1,0	
			—	88,4794	4,9485	68,076	
175	VIII	1,0939	2,1853	—	0,01379	1,0	
			—	97,8147	5,4711	396,73	
176	IX	0,6199	1,2435	—	0,00785	1,0	
			—	98,7565	5,5244	709,74	
177	X	0,4467	0,8961	—	0,00565	1,0	
			—	99,1039	5,5427	981,01	

Tabelle XVIII.

A. IV.

1		2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.		Gehalte der Lösungen nach den Bestimmungen von CuO und SO_3					
		berechnet für 100 g Lösung			entsprechend		nach Analysen Nr.
		CuO	SO_3	H_2O	Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis	
178	I	2,9468	—	—	0,03731	1,0	aus der Verdünnungsserie von festem Salz mit Wasser
		—	2,9997	—	0,03778	1,013	
		—	—	94,0535	5,260	140,9	
179	II	1,5200	—	—	0,01924	1,0	
		—	1,5542	—	0,01955	1,016	
		—	—	96,9258	5,420	281,7	
180	III	1,4835	—	—	0,01876	1,0	
		—	1,5171	—	0,01909	1,018	
		—	—	96,9994	5,425	289,1	
181	IV	1,0552	—	—	0,01336	1,0	
		—	1,0855	—	0,01366	1,022	
		—	—	97,8593	5,473	409,6	
182	V	0,7461	—	—	0,00944	1,0	
		—	0,8003	—	0,01007	1,052	
		—	—	97,4536	5,506	553,5	
183	VI	0,2586	—	—	0,00327	1,0	
		—	0,3197	—	0,00407	1,24	
		—	—	99,4217	5,560	1698,2	

B. IV.

184	VII	5,7812	—	—	0,07256	1,0	aus der Verdünnungsserie von gegebener Lösung mit Wasser
		—	5,7774	—	0,07269	1,0017	
		—	—	88,4914	—	—	
185	VIII	1,0719	—	—	0,01357	1,0	
		—	1,0914	—	0,01373	1,0117	
		—	—	97,8367	5,4710	403,17	
186	IX	0,5876	—	—	0,00744	1,0	
		—	0,6236	—	0,00784	1,053	
		—	—	98,7888	5,525	742,60	
187	X	0,4113	—	—	0,00436	1,0	
		—	0,4494	—	0,00475	1,089	
		—	—	99,1392	5,5438	1271,50	

Tabelle XIX. Berechnung der Gehalte der Lösungen aus den abgewogenen Mengen Salz und Wasser bezogen auf gleiche Mengen $CuSO_4\,5\,H_2O$ für alle Lösungen und Vergleichung mit den Analysenwerten an Komponenten in Molekül-Grammen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Laufende Nr.	Lösung	abgewogen		berechnet für 5 g $CuSO_4\,5\,H_2O$	Hiernach berechneter Gehalt an den Komponenten für 5 g $CuSO_4\,5\,H_2O$				in Molekülen		nach den Analysen		
		$CuSO_4\,5\,H_2O$	H_2O		CuO	SO_3	H_2O	Gesamtgewicht	in Grammen	im Verhältnis	Mol.-gramme	Mol.-Verhältnis [1])	
		—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,03731	1,0	
188	I	5,15	—	—	—	1,6031	—	53,5430	0,002018	1,0	0,03778	1,013	
		—	50,00	48,543	—	—	50,3463	—	2,7159	134,6	5,260	140,9	
		—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,01924	1,0	
189	II	5,13	—	—	—	1,6031	—	102,4650	0,002018	1,0	0,01955	1,016	
		—	100,00	97,465	—	—	99,2683	—	5,5208	273,7	5,420	281,7	
		—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,01876	1,0	
190	III	25,0	—	—	—	1,6031	—	105,000	0,002018	1,0	0,01909	1,018	
		—	500,00	100,00	—	—	101,8333	—	5,6934	282,2	5,425	289,1	
		—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,01336	1,0	
191	IV	5,27	—	—	—	1,6031	—	147,3159	0,002018	1,0	0,01366	1,022	
		—	150,00	142,315	—	—	144,1183	—	8,0605	399,5	5,473	409,6	
		—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,00944	1,0	
192	V	5,13	—	—	—	1,6031	—	199,9319	0,002018	1,0	0,01007	1,52	
		—	200,00	194,931	—	—	196,7343	—	11,0033	545,5	5,506	553,5	
		—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,00327	1,0	
193	VI	5,20	—	—	—	1,6031	—	484,7690	0,002018	1,0	0,00407	1,24	
		—	500,00	480,769	—	—	482,5723	—	26,9901	1338,1	5,560	1698,2	

Tabelle XVIII A IV Spalte 6

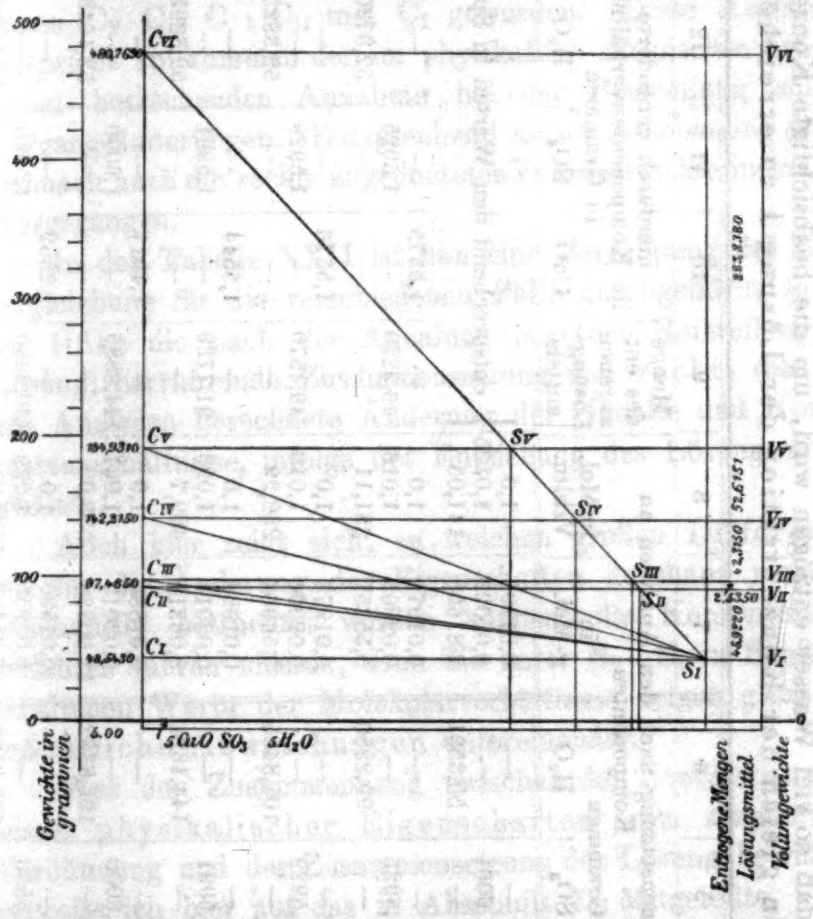
[1]) Die nach den Analysen erhaltenen Werte sind hier nur in den Molekülverhältnissen vergleichbar, da die Komponenten nicht auf die Gewichtsmenge als Neutralsatz und das Gesamtgewicht der Lösung hier umgerechnet werden können (dagegen siehe die Zahlenergebnisse der folgenden Tabellen).

Tabelle XX. Vergleichende Zusammenstellung der Gehalte nach Entziehung eines Teiles Lösungsmittels aus den Lösungen II—VI derart, daß so viel Wasser entzogen wird, um die beabsichtigte Konzentration der nächst konzentrierteren Lösung zu erreichen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Lösung	Gesamtgewicht der Lösungen	Zusammensetzung nach den Analysen, an Komponenten			in Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis	Menge des entzogenen Lösungswassers	hierdurch veränderte Zusammensetzung an Komponentenverhältnis			in Gramm-Molekülen	im Mol.-Verhältnis
			CuO	SO_3	H_2O				CuO	SO_3	H_2O		
		(Tab. XIX, Spalte 8	1,5778	—	—	0,01997	1,0						
194	I	53,5430	—	1,6061	—	0,02022	1,0125	entsprechend den Werten in Spalte 4—8					
		—	—	—	50,3591	2,81658	141,03						
		—	1,5575	—	—	0,01972	1,0	—	1,5575	—	—	0,01972	1,0
195	II	102,4650	—	1,5925	—	0,02005	1,016	—	—	1,5925	—	0,02005	1,016
		—	—	—	99,2950	5,55357	281,11	46,9220	—	—	52,3730	0,92921	148,5
		—	1,5576	—	—	0,01973	1,0	—	1,5576	—	—	0,01973	1,0
196	III	105,0000	—	1,5929	—	0,02004	1,018	—	—	1,5929	—	0,02004	1,018
		—	—	—	101,8495	5,56964	282,29	2,5350	—	—	99,3145	5,55465	281,12
		—	1,5544	—	—	0,01968	1,0	—	1,5544	—	—	0,01968	1,0
197	IV	147,3159	—	1,5991	—	0,02014	1,023	—	—	1,5991	—	0,02014	1,023
		—	—	—	144,1624	8,06300	409,7	42,3150	—	—	101,8474	5,69632	289,4
		—	1,4917	—	—	0,01888	1,0	—	1,4917	—	—	0,01888	1,0
198	V	199,9319	—	1,6000	—	0,02015	1,067	—	—	1,6000	—	0,02015	1,067
		—	—	—	196,8332	11,00888	583,09	52,6160	—	—	144,2172	8,06607	427,2
		—	1,2562	—	—	0,01590	1,0	—	1,2562	—	—	0,01590	1,0
199	VI	485,7690	—	1,5530	—	0,01955	1,229	—	—	1,5530	—	0,01955	1,229
			—	—	432,9598	27,01492	1699,0	285,8380	—	—	197,1218	11,02502	693,39

erhöhung zwecks Entziehung des Lösungsmittels treten noch andere Änderungen im Komponentenverhältnis hinzu, die wir noch kennen lernen werden. (S. Tab. XXI).

Diagramm zu den Tabellen XIX—XXII betreffend die Gehaltsänderungen und Änderungen des Komponentenverhältnisses $SO_3 > CuO$ bei der Entziehung des Lösungsmittels in verdünnten Lösungen.



54. Zur besseren Übersicht der Vorgänge und der Änderung der Massenverhältnisse, besonders aber zur besseren Vergleichung der angenommenen Gehaltsänderungen mit den wirklich beobachteten Gehalten und Änderungen der Komponentenverhältnisse ist hier das Diagramm beigefügt, welches auf leicht verständliche Weise die 6 Lösungen zusammenfaßt. Die Ordinatenzahlen geben die Mengen Lösungswasser von 0 ab an, aus welchem Grund die (für alle Lösungen gleich große Megne) gelöst gedachte Menge = $5\,CuOSO_3\,5\,H_2O$ unterhalb

Tabelle XXI. Vergleichende Zusammenstellung der Gehalte nach Entziehung des Lösungsmittels der Lösungen II—VI derart, daß so viel Wasser entzogen wird, um die beabsichtigte Konzentration in allen Lösungen gleich der Konzentration der Lösung I zu erreichen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Lösung	Gesamtgewicht der Lösungen	Zusammensetzung nach den Analysen an Komponenten in Grammen			in g-Mol.	in Mol. Vrhltn.	Menge des entzogenen Lösungsmittels	hierdurch veränderte Zusammensetzung im Komponentenverhältnis in Grammen			in Gramm-Molekülen	im Mol.-Verhältnis
			CuO	SO_3	H_2O				CuO	SO_3	H_2O		
		—	1,5778	—	—	0,01997	1,0						
200	I	53,5430	—	1,6061	—	0,02022	1,0125	entsprechend den Werten in Spalte 4—8					
		—	—	—	50,3591	2,81658	141,03						
		—	1,5575	—	—	0,01972	1,0	—	1,5575	—	—	0,01972	1,0
201	II	102,4650	—	1,5925	—	0,02005	1,016	46,9220	—	1,5925	—	0,02005	1,016
		—	—	—	99,2950	5,55357	281,11	—	—	—	52,3730	2,92921	148,5
		—	1,5576	—	—	0,01973	1,0	—	1,5576	—	—	0,01973	1,0
202	III	105,0000	—	1,5929	—	0,02004	1,018	49,4570	—	1,5929	—	0,02004	1,018
		—	—	—	101,8495	5,56964	282,29	—	—	—	52,3925	2,93031	148,52
		—	1,5544	—	—	0,01968	1,0	—	1,5544	—	—	0,01968	1,0
203	IV	147,3159	—	1,5991	—	0,02014	1,023	91,7729	—	1,5991	—	0,02014	1,023
		—	—	—	144,1624	8,06310	409,7	—	—	—	52,3895	2,93014	149,9
		—	1,4917	—	—	0,01888	1,0	—	1,4917	—	—	0,01888	1,0
204	V	199,9319	—	1,6000	—	0,02015	1,067	144,3889	—	1,6000	—	0,02015	1,067
		—	—	—	196,8332	11,00888	583,09	—	—	—	52,4443	2,93321	155,3
		—	1,2562	—	—	0,01590	1,0	—	1,2562	—	—	0,01590	1,0
205	VI	485,7690	—	1,5530	—	0,01955	1,229	430,2260	—	1,5530	—	0,01955	1,229
		—	—	—	482,9598	27,01492	1699,0	—	—	—	52,7338	2,94940	185,49

0 aufgezeichnet ist. $C_I - C_{VI}$ sind somit die verschiedenen Konzentrationswerte. Die Verbindungslinien $C_{VI}—C_{II}$ mit S_I geben mithin mit den horizontalen Linien in Höhe der Konzentrationszeichen stets Schnittpunkte, in welchen durch die entzogene Wassermenge die Lösung dann gleich der der betreffenden Konzentration geworden ist, es ist also z. B. in S_V S_{IV} S_{III} S_{II} S_I die Konzentration der Lösung C_{VI} gleich den Konzentrationen C_V C_{IV} C_{III} C_{II} und C_I geworden. Diese Auffassung entspricht vollkommen der im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiet herrschenden Annahme bei der Beurteilung solcher Vorgangsänderungen. Entsprechend dieser Anschauung wären demnach auch die rechts angedeuteten Volumgewichte ineinander übergegangen.

In der Tabelle XXII ist nun eine Berechnung der Wertvergleichung für die verschiedenen Fälle durchgeführt, so daß wir links die nach der Annahme (aus der Herstellung der Lösung) herrührende Zusammensetzung und rechts die nach den Analysen berechnete Änderung der Gehalte und Komponentenverhältnisse, infolge der Entziehung des Lösungsmittels, erhalten.

Auch hier zeigt sich, zu welchen großen Differenzen (die für die Änderung der Eigenschaften durchaus nicht als gleichgültig betrachtet werden können) die Konzentrationsverfahren führen müssen, denn die unter $S_V—S_I$ in Spalte 15 erhaltenen Werte der Molekularverhältnisse zeigen ganz beträchtliche Abweichungen untereinander.

Was den Zusammenhang zwischen der Steigerung gewisser physikalischer Eigenschaften trotz zunehmender Verdünnung und der Zusammensetzung der Lösung betrifft, so verweise ich hier auf das in Abschnitt 73 Mitgeteilte. Diese Beobachtungen haben ja ein besonderes Interesse durch die theoretischen Erörterungen erlangt, die sich daran geknüpft haben und sind für die Theorie der verdünnten Lösungen und die Beweisführungen der Jonisationszunahme von besonderer Bedeutung geworden.

55. Über den Vorgang bei der Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfen bei höherer Temperatur, oder durch Ausfrieren bei niederer Temperatur, wobei Ausscheidung von festem Neutralsalz (wasserfrei, hydratiert oder

Tabelle XXII. Wertvergleichung der in den Schnittpunkten des Diagramms (S. 413) sich ergebenden Gehalte nach den bisherigen Annahmen, mit den wirklichen Gehalten und Komponentenverhältnissen bei Entziehung entsprechend gleich grosser Mengen Lösungsmittel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	15
Laufende Nr.	Schnittpunkt	entzogene Menge Lösungsmittel	Es soll werden	berechn. Gehalte nach bish. Annahmen a. d. abgewogenen Menge an Salz u. Wasser: $CuSO_4 5H_2O$	Gesamt-Lösungsm. H_2O	Gesamt-Gewicht	das Volumgew. wäre =	Wirkliche Zusammensetzung und Molekularverhältnisse der Komponenten nach Entziehung der gleichen Menge H_2O (Spalte 3): Lösung	CuO	SO_3	H_2O	im Molekülverhältnis: CuO	SO_3	H_2O
206	S_V	285,8380	$C_{VI} = C_V$	5,0	196,7343	199,9319	V_V	C_{VI}	1,2562	1,5530	197,1218	1,0	1,1269	693,39
								C_V	1,4917	1,6000	196,8332	1,0	1,067	583,09
207	S_{IV}	52,6151	$C_{VI} = C_V$ $C_V = C_{IV}$	—	144,1183	147,3159	V_{IV}	C_{VI}	1,2562	1,5530	144,5067	1,0	1,1229	535,78
								C_V	1,4917	1,6000	144,2181	1,0	1,067	427,21
								C_{IV}	1,5544	1,5991	144,1624	1,0	1,023	409,7
208	S_{III}	42,3150	$C_{VI} = C_V$ $C_V = C_{IV}$ $C_{IV} = C_{III}$	5,0	101,8033	105,0000	V_{III}	C_{VI}	1,2562	1,5530	102,1917	1,0	1,1229	378,74
								C_V	1,4917	1,6000	101,9031	1,0	1,067	301,86
								C_{IV}	1,5544	1,5991	101,8474	1,0	1,023	287,10
								C_{III}	1,5576	1,5929	101,8495	1,0	1,018	278,8
209	S_{II}	2,5350	$C_{VI} = C_V$ $C_V = C_{IV}$ $C_{IV} = C_{III}$ $C_{III} = C_{II}$	5,0	99,2683	102,4650	V_{II}	C_{VI}	1,2562	1,5530	99,6567	1,0	1,1229	350,54
								C_V	1,4917	1,6000	99,3681	1,0	1,067	294,33
								C_{IV}	1,5544	1,5991	99,3124	1,0	1,023	279,3
								C_{III}	1,5576	1,5929	99,3145	1,0	1,018	281,9 ?
								C_{II}	1,5575	1,5925	99,2950	1,0	1,016	277,9
210	S_I	48,9220	$C_{VI} = C_V$ $C_V = C_{IV}$ $C_{IV} = C_{III}$ $C_{III} = C_{II}$ $C_{II} = C_I$	5,0	50,3463	53,5430	V_I	C_{VI}	1,2562	1,5530	50,7347	1,0	1,1229	178,4
								C_V	1,4917	1,6000	50,4461	1,0	1,067	149,4
								C_{IV}	1,5544	1,5991	50,3904	1,0	1,023	143,2
								C_{III}	1,5576	1,5929	50,3925	1,0	1,018	142,8
								C_{II}	1,5575	1,5925	50,3730	1,0	1,016	142,8
								C_I	1,5778	1,6061	50,3591	1,0	1,0125	141,03

als Kryohydrat) bewirkt wird, sind unter der herrschenden Annahme, daß die Äquivalenzverhältnisse von Säure zu Basis stets dieselben sind und dieselben bleiben im Gelösten, wie im Neutralsalz (fest), wiederholt Betrachtungen angestellt worden, welche gewisse auch hier auftretende Anomalien erklären sollten.

Bei der Behandlung der Änderungen von Dampfdruck, Gefrierpunkt, Siedepunkt usw. solcher Lösungen werde ich auf diese Eigenschaftsänderungen und die betreffenden Experimentaluntersuchungen ausführlicher einzugehen haben.

In der folgenden Zusammenstellung von experimentellen Ergebnissen aus einer Anzahl von Versuchen soll hier nur der einfache Fall näher betrachtet werden, wie bei der Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfung bei einer bestimmten Temperatur das Verhältnis der Komponenten im Gelösten eine fortdauernde Änderung erleidet, so daß also mit der Abnahme des Lösungsmittels hier beim Kupfersulfat ein stetiges Anwachsen der Ungleichung $SO_3 > CuO$ stattfindet. Zugleich sind die Unterschiede deutlich charakterisiert, welche durch die Herstellungstemperatur der Versuchslösungen selbst bedingt werden. Die Tabelle XXIII enthält die Ergebnisse, welche mit einer bei 15° hergestellten Lösung bei einer Verdampfungstemperatur von 94° erhalten wurden. Die gleichen Verdampfungsergebnisse für eine bei 94° — der Verdampfungstemperatur selbst — hergestellten Lösung sind zusammengestellt in Tabelle XXIV.

Eine deutliche Anschauung der Verschiebungen in den Komponentenverhältnissen ergeben die Diagramme, in denen die Gewichtsmengen und die für molekulare Mengen gültigen Zahlenwerte für beide Versuche nebeneinander graphisch wiedergegeben sind.

Die Ausscheidung der festen Phase, fortschreitend mit der Entziehung des Lösungsmittels, findet nun durchaus nicht proportional diesen entzogenen Mengen an Wasser statt und die stetige Änderung der Menge fester Phase gibt sich nun auch deutlich in der Gruppierung und Formenänderung derselben zu erkennen. Die quantitative Feststellung des Verlaufs solcher Vorgänge wird eine wichtige Aufgabe der zukünftigen Untersuchungen mit bilden.

Tabelle XXIII. Gehaltsänderung bei Entziehung des Lösungsmittels aus den Lösungen durch Verdampfen bei 94°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Lösung	bestimmt als		berechnet als		Vergleichswerte berechnet für 100 g Lösung			entsprechend	
		Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O	Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis
A) Lösung bei 15° hergestellt und analysiert.										
	—	0,4972	—	0,4971	—	7,8745	—	—	0,09967	1,0
211	6,3125	—	1,4793	—	0,5075	—	8,0368	—	0,10113	1,016
	—	—	—	—	—	—	—	84,0887	4,703	47,186
	—	0,8103	—	0,8102	—	7,9321	—	—	0,10040	1,0
212	10,2143	—	2,4124	—	0,8273	—	8,0998	—	0,10192	1,015
	—	—	—	—	—	—	—	93,9681	4,696	46,77
	—	0,7305	—	0,7304	—	7,8599	—	—	0,09949	1,0
213	9,2943	—	2,1905	—	0,7512	—	8,0819	—	0,10169	1,022
	—	—	—	—	—	—	—	84,0582	4,701	47,24
B) Nach Verdampfen eines Teiles Lösungsmittel bei 94° Abkühlen auf 15° und Kristallisation.										
	—	0,6732	—	0,6731	—	7,9879	—	—	0,10111	1,0
214	8,4261	—	1,9999	—	0,6858	—	8,1398	—	0,10242	1,012
	—	—	—	—	—	—	—	83,8723	4,690	49,38
	—	0,5442	—	0,5441	—	7,9773	—	—	0,10097	1,0
215	6,8203	—	1,6192	—	0,5553	—	8,1426	—	0,10246	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	83,8801	4,691	46,45
	—	0,5970	—	0,5969	—	7,9693	—	—	0,10087	1,0
216	7,4912	—	1,7406	—	0,6606	—	8,1369	—	0,10238	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	83,8988	4,692	46,51
	—	0,9027	—	0,9026	—	1,9193	—	—	0,10243	1,0
217	11,3125	—	2,6850	—	0,9208	—	8,1400	—	0,10243	1,013
	—	—	—	—	—	—	—	83,8807	4,691	46,39

	—	0,9027	—	0,9026	—	[illegible]	—	—	[illegible]	[illegible]
217	11,3125	—	2,6850	—	0,9208	—	8,1400	—	0,10243	1,013
	—	—	—	—	—	—	—	83,8807	4,691	46,39

C) Nach weiterem Verdampfen und Kristallisation (bis 15°)[1].

	—	0,4938	—	0,4937	—	8,1664	—	—	0,10336	1,0
218	6,0452	—	1,4626	—	0,5016	—	8,2982	—	0,10442	1,010
	—	—	—	—	—	—	—	83,5352	4,672	45,201
	—	0,4189	—	0,4188	—	8,1621	—	—	0,10331	1,0
219	5,1317	—	1,2419	—	0,4259	—	8,3001	—	0,10444	1,010
	—	—	—	—	—	—	—	83,5378	4,672	45,233
	—	0,5231	—	0,5230	—	8,1553	—	—	0,10323	1,0
220	6,4132	—	1,5618	—	0,5356	—	8,3523	—	0,10510	1,018
	—	—	—	—	—	—	—	83,4924	4,669	45,229

D) Nach weiterem Verdampfen und Kristallisation (bis 15°).

	—	0,8089	—	0,8088	—	7,8430	—	—	0,099292	1,0
221	10,3121	—	2,6422	—	0,9061	—	8,7870	—	0,110628	1,114
	—	—	—	—	—	—	—	83,3700	4,663	46,96
	—	0,7370	—	0,7369	—	7,8199	—	—	0,098999	1,0
222	9,4231	—	2,4223	—	0,8307	—	8,8159	—	0,1109922	1,121
	—	—	—	—	—	—	—	83,3642	4,662	47,09
	—	0,8071	—	0,8070	—	7,8419	—	—	0,099278	1,0
223	10,2911	—	2,6366	—	0,9042	—	8,7868	—	0,1106258	1,114
	—	—	—	—	—	—	—	83,3713	4,663	46,96
	—	0,6618	—	0,6617	—	7,8097	—	—	0,0988708	1,0
224	8,4726	—	2,1811	—	0,7480	—	8,8284	—	0,1111495	1,113
	—	—	—	—	—	—	—	83,3619	4,662	47,15

[1]) Das Anwachsen von CuO wird später seine Erklärung finden, es steht dies in engem Zusammenhang mit der Erscheinung, die man bisher auf sogenannte übersättigte Lösungen zurückführte.

Tabelle XXIV.

Gehaltsänderung bei Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfen bei 94°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Lösung (15°)	bestimmt als		berechnet als		Vergleichswerte für 100 g Lösung			entsprechend	
		Cu_2S	$BaSO_4$	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O	Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis
A) Ausgangslösung (vor der Verdampfung) bei 94° hergestellt.										
	—	0,5896	—	0,5895	—	7,7434	—	—	0,09802	1
225	7,6133	—	1,7344	—	0,5948	—	7,8120	—	0,09830	1,003
	—	—	—	—	—	—	—	84,4446	4,7228	48,182
	—	0,4029	—	0,4028	—	7,7451	—	—	0,09804	1,0
226	5,2003	—	0,9354	—	0,4071	—	7,8291	—	0,09851	1,005
	—	—	—	—	—	—	—	84,4258	4,7217	48,161
	—	0,5295	—	0,5294	—	7,7468	—	—	0,09806	1,0
227	6,8334	—	1,5612	—	0,5254	—	7,8352	—	0,09859	1,006
	—	—	—	—	—	—	—	84,4180	4,7213	48,147
B) Nach Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels bei 94°, Abkühlen auf 15° und Kristallisation.										
	—	0,6254	—	0,6253	—	7,6891	—	—	0,09763	1
228	8,1324	—	1,8382	—	0,6304	—	7,8922	—	0,09931	1,020
	—	—	—	—	—	—	—	84,4187	4,7213	48,508
	—	[illegible]	—	[illegible]	—	[illegible]	—	—	[illegible]	[illegible]
229	7,3769	—	1,6906	—	0,5798	—	7,8598	—	0,09890	1,012
	—	—	—	—	—	—	—	[illegible]	[illegible]	[illegible]

	—	0,3831	—	0,3830	—	7,6954				
229	7,3769	—	1,6906	—	0,5798	—	7,8598	—	0,09890	1,012
	—	—	—	—	—	—	—	84,4408	4,7226	84,318
	—	0,3881	—	0,3880	—	7,6693	—	—	0,09708	1
230	5,0602	—	1,1633	—	0,8989	—	7,8841	—	0,09921	1,021
	—	—	—	—	—	—	—	84,4466	4,7229	48,649

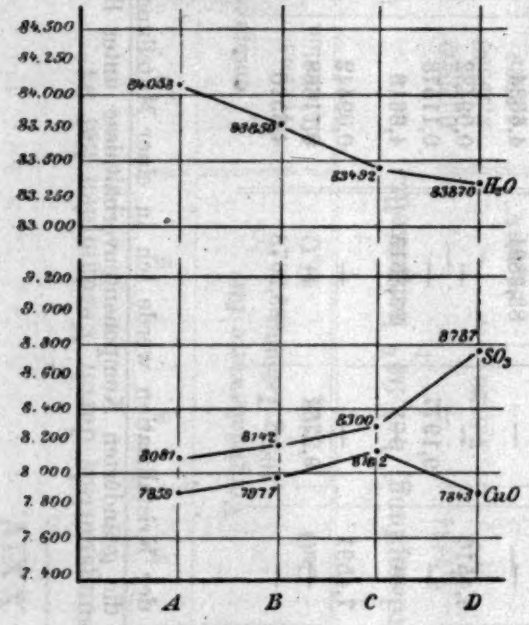
C) Nach weiterer Verdampfung (wie B)[1]) Änderung der Kristallisationsformen.

	—	0,4135	—	0,4134	—	7,4246	—	—	0,09398	1,0
231	8,5687	—	1,5090	—	0,5175	—	9,2923	—	0,11692	1,244
	—	—	—	—	—	—	—	83,3831	4,6634	49,621
	—	0,3801	—	0,3800	—	7,4510	—	—	0,09432	1,0
232	5,1002	—	1,3679	—	0,4691	—	9,1977	—	0,11573	1,229
	—	—	—	—	—	—	—	83,3513	4,6616	49,423
	—	0,4710	—	0,4709	—	7,4591	—	—	0,09442	1,0
233	6,3137	—	1,7073	—	0,5855	—	9,2731	—	0,11668	1,235
	—	—	—	—	—	—	—	83,2678	4,6570	49,322

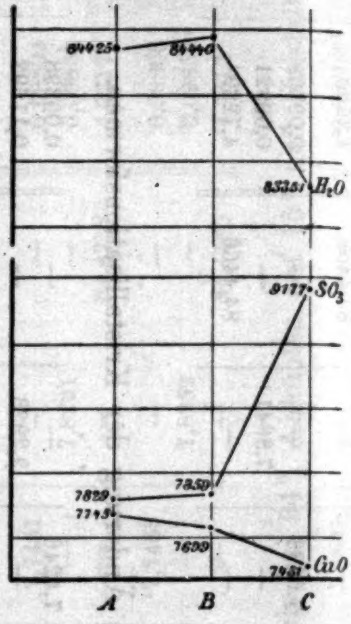
[1]) Über die jetzt auftretende Änderung in der Form der Kristallisation werde ich in einer Mitteilung über die Massenwirkung und die Beeinflussung der Kristallisation durch die geänderten Komponentenverhältnisse unter Beilage der zugehörigen Photogramme berichten.

Diagramme der Gewichte und Molekulargehalte nach den Verdampfungsversuchen.

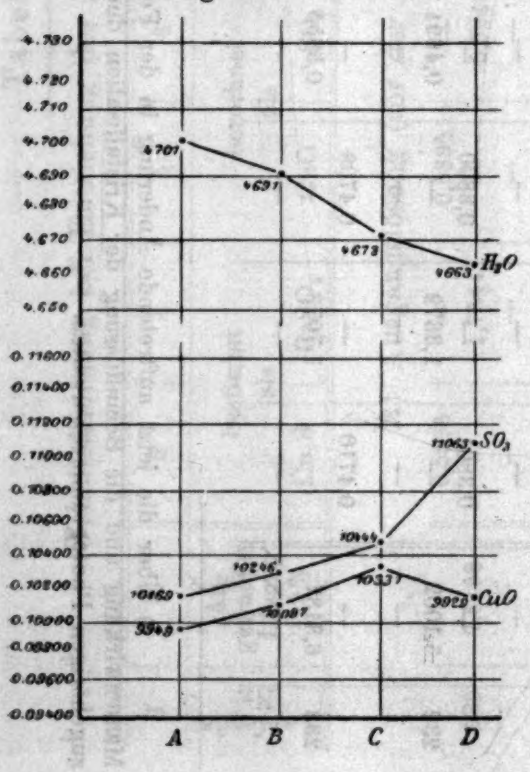
Komponentengewichte Tabelle XXIII.



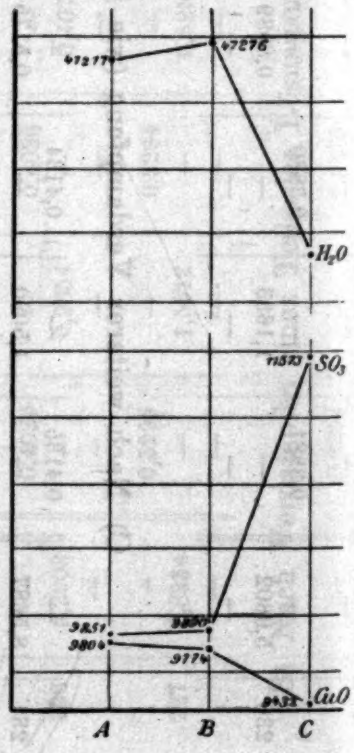
Komponentengewichte Tabelle XXIV.



Molekulargehalte Tab. XXIII.



Molekulargehalte Tab. XXIV.



Es erlauben diese Beobachtungen in der Kristallbildung, an der Hand der gleichzeitigen Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der „Lösungen" und deren gleichzeitig vor sich gehenden Änderung, schon jetzt recht wichtige Folgerungen, so daß die Verfolgung dieser Erscheinungen bestimmt einen beträchtlichen Fortschritt in diesem wichtigen Zweige der Physik der Materie — betreffend die Ursachen des Gestaltungstriebes und der Formenbildung der Materie — ergeben wird.

56. Nachdem die Ursachen festgestellt sind, welche bei der Verdampfung gesättigter, nach der Konzentration verdünnter Lösungen oder der Verdünnung gegebener konzentrierterer Lösungen mit wirksam sind bei der Art und Veränderung physikalischer Eigenschaften aller dieser Lösungsformen, wird die vornehmste Arbeit jetzt darin bestehen müssen, die Massenwirkungen und die Wirkung bestimmter Größen einwirkender Energieformen, wie Wärme, Elektrizität usw. genau quantitativ zu verfolgen, denn nur auf diesem Wege wird es möglich sein, genaueren Einblick in die Massenwirkung zu erlangen, die Beziehungen zwischen den nach festen Gewichtsverhältnissen sich aufbauenden Verbindungen und den gleichzeitig auftretenden labilen Verbindungsformen in allen möglichen variierenden Verhältnissen festzulegen und verstehen zu lernen, wodurch dann auch die beobachteten Eigenschaftsänderungen ihre Erklärung finden werden.

Daß die Neutralsalze und das Wasser als chemische Verbindung betrachtet, hierzu in erster Linie in Betracht kommen und das Studium der chemischen Wirkung des Wassers hier in erster Linie reiche Erfolge verspricht — der Verbindung, welche im weitesten Sinne des Wortes stetig alle Änderungen auf der Erdoberfläche mit beherrscht — dürfte außer Zweifel sein.

57. Auch der mathematischen Behandlung wird ein hinreichender Spielraum der Betätigung offen bleiben.

Die Gültigkeit jeder mathematischen Beweisführung aber setzt, wie überall, auch hier bei der Verwertung naturwissenschaftlicher Experimentalergebnisse voraus, daß alle in allgemeine Zeichen umgewandelten realen Größen sich

auch auf eine wohluntersuchte Voraussetzung gründen, in der die wichtigen dieser Zeichen ihre erste Aufstellung erhalten und aus welcher Voraussetzung sie mit der gleichen Bewertung in die Behauptung und den Beweis übertreten. Man vergleiche auch, was Ostwald gelegentlich der Kritik des Lehrbuches der mathematischen Chemie von v. Laar (1901) in bezug auf die Verallgemeinerung der Dissoziationsformel anführt: „daß alle mathematische Chemie sich als das darstellt, was eine wissenschaftliche Chemie sein soll, als eine möglichst zweckmäßige Darstellung der tatsächlich vorhandenen Verhältnisse. In solchem Sinne ist bereits die Anwendung der Dissoziationsformel auf starke Elektrolyte unzulässig, da sie für diese nicht mit dem Experiment stimmt. . . ."

Inwieweit die Dissociationsformel für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzt, darüber können leicht die genauen Untersuchungen der Gehalte der Versuchsmaterialien — der Lösungen, Aufschluß geben. Es wird sich dann zeigen, wieweit die bisher beanspruchte Dissoziationsform mit der Form einer chemischen Dissoziation überhaupt zusammenfällt.

Im Anschluß an die kritischen Bemerkungen von W. Ostwald über das Lehrbuch von v. Laar möchte ich zur Bewertung mathematischer Beweisführungen noch näher auf eine Veröffentlichung des letzteren aus neuester Zeit eingehen.

v. Laar sagt daselbst: „Pourtant beaucoup de chimistes allemands rejettent encore le traitement mathématique et thermodynamique des problèmes d'équilibre physique ou chimique, et se contentent de considérations superficielles et vagues".[1])

Dazu möchte ich bemerken, daß mit vielen deutschen auch eine große Zahl anderer Chemiker die Ehre teilen, gegenüber einer Anzahl von mathematischen Ergebnissen diese gerechtfertigte Zurückhaltung zu bewahren, eine Zurückhaltung, die durchaus nicht der Unterschätzung mathematischer Beweisführung überhaupt entspringt, sondern in dem Mißtrauen besteht gegenüber den

[1]) Quelques remarques sur la theorie des solutions non-diluées. Archives du Musée Teyler, Sér. II, vol. VIII, 3me partie, p. 300 (1903)

Voraussetzungen, auf welche sich manche dieser Beweisführungen aufbauen.

v. Laar beginnt seine Auseinandersetzungen, in denen er die allgemeinen Formulierungen über den osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktsänderung, Dampfdruckverminderung usw. entwickelt, mit der Ausgangsformel

[XX] $$\Psi_{O p_0} = \Psi_{c,p}$$ [1])

und kommt so zuletzt zu der Gleichung

[XXI] $$L_c = R\,T^2\left[c\,\frac{d\,i}{d\,T} + c^2\,\frac{d\,(\Theta\,i^2)}{d\,T}\right],$$

so daß mithin bei den Elektrolyten die Verdünnungswärme annähernd wiedergegeben wäre durch die Gleichung

[XXII] $$L_c = c\,R\,T^2 - \frac{d\,i}{d\,T}.$$

Für diese Formulierungen dient nun die Voraussetzung, daß

$$c = \frac{m}{n}$$

die Gramm-Molekülzahl gelöster Substanz ist. Dieser Wert c entspricht aber z. B. für das Kupfersulfat gar nicht der Voraussetzung, welche die ganze Beweisführung mitbedingt, und außerdem verändert sich dieser Wert c auch für die verschiedenen „solutions non diluées“ in sehr verschiedener Weise. Dieser Wert c entspricht nicht einer bestimmt einmal gegebenen Masse an Salz, sondern diese Masse erleidet bereits quantitativ eine Änderung in den Komponentenbestandteilen bei der Lösung, setzt sich aus mindestens zwei variablen Werten zusammen, die wiederum im Verlauf des Versuches (der Osmose z. B.) fortdauernd weiter sich ändern infolge der stetigen Gleichgewichtsänderungen auf die in der Voraussetzung und in der ganzen Interpretation des Vorganges und des resultierenden Effekts gar keine Rücksicht genommen wurde, weil eben eine solche überhaupt als ausgeschlossen betrachtet wurde.

Welchen Endzweck also so geistreiche mathematische Deduktionen haben sollen, wie dieselben einer Nutzanwendung fähig sein sollen, wenn von Realitäten ausgegangen

[1]) A. a. O. Nr. 1, S. 303.

wird, die tatsächlich nicht bestanden, sondern nur stetig sich verändernde Bruchteile davon vorhanden sind, ist mir nicht verständlich. Sind die gegeben angenommenen Größen in den Formeln falsch, so ist es die Formel selbst auch.

58. Das große Interesse, welches thermodynamisch die sogenannten wäßrigen Lösungen der Neutralsalze bisher beansprucht haben und noch beanspruchen, so daß dieselben seit mehreren Dezennien zu vielseitigen Untersuchungen Veranlassung gegeben, läßt sich wohl nicht besser als durch Wiedergabe einiger Sätze aus einer Arbeit von F. Kohlrausch[1]) veranschaulichen. Die dabei niedergelegten Betrachtungen erklären zugleich, welche Arbeitsrichtung und welche Wege eingeschlagen wurden, um in das Geheimnis des Zustandes dieser Lösungen einzudringen, indem man gleichsam versuchte — nach der Voraussetzung, die ja einer großen Zahl physikalisch-chemischer Untersuchungen zugrunde lag — ohne eine chemische Veränderung in der Zusammensetzung herbeizuführen — aus der Variabilität oder den scheinbar erhaltenen gesetzmäßigen Änderungen physikalischer Eigenschaften dieser Lösungen, auf den inneren Zustand dieser Lösungen selbst zu schließen.

F. Kohlrausch sagt: „Zu den Gebieten, auf welchen eine Fülle bekannter Tatsachen vergeblich die Auffindung des gesetzmäßigen Zusammenhanges erwartet, gehört die Erscheinung des Überganges eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Zustand mittelst Berührung mit einem andern Körper, die Lösung. Durch thermodynamische Betrachtungen sind freilich interessante allgemeine Sätze gewonnen worden. Außerhalb jeder Theorie aber stehen beinahe die sämtlichen in fast zahlloser Menge beobachteten individuellen Eigenschaften der Körper. Und doch kann man mit Sicherheit sagen, daß die Löslichkeit durch Eigenschaften des Lösungsmittels, durch solche des zu lösenden Körpers und durch Eigenschaften, welche sich durch die Berührung beider entwickeln bestimmbar sein muß. Die Ursache, aus welcher diese Bestimmung nicht gelingt, kann darin bestehen,

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Berlin 1897.

daß die hier in Frage kommenden Eigenschaften, welche den Gebieten der Kohäsion, der Wärme, der Elektrizität und der Chemie angehören, äußerst zahlreich und deswegen in ihrer Wirkung schwierig auseinander zu legen sind. Es läßt sich aber auch denken, daß wir die Eigenschaften, welche die Lösung bedingen, überhaupt noch nicht kennen.

Die Verflüssigung durch Auflösung oder allgemeiner die flüssige Mischbarkeit zweier Körper könnte auf irgend ein Zusammenstimmen der beiderseitigen molekularen Schwingungen beruhen, auf einer Art von Resonanz, über welche sich so lange nichts aussagen läßt, als die Molekularbewegung unbekannt bleibt.

Die Atomgewichte und die chemische Struktur würden in diesem Falle von besonderer Bedeutung sein.“

Diese Anschauungen liegen auch durchgehends allen früheren und derzeitigen physikalisch-chemischen Untersuchungen zugrunde, welche die Natur der Lösungen, gewisse Änderungen im Gleichgewicht der Lösungen usw. feststellen sollen. Durchgehends wird, und selbst vielfach entgegen allen chemischen Erfahrungen[1]), eine quantitative Änderung beim Lösen für ausgeschlossen erachtet, d. h. unberücksichtigt gelassen und diese Verflüssigung des gesamten zur Anwendung kommenden Neutralsalzes zur Voraussetzung gemacht.

Eine solche Voraussetzung mußte natürlich, weil falsch, zu den verschiedensten Deutungen führen, je nach der Größe der Unterschiede zwischen den Resultaten und den aus z. B. einer gewissen Proportionalität zu deutenden Größen.

Die von Kohlrausch wiedergegebenen, ja auch sonst angenommenen Anschauungen beziehen sich also auf die Annahme: 1. Verflüssigung durch Berührung ohne chemische Reaktion und Konstanz des Verhältnisses Basis zu Säure; 2. Unabhängigkeit dieses Verhältnisses von der Masse des anderen berührenden Körpers, also hier des Wassers.

Der Vorgang der Lösung und Ausscheidung eines Neutralsalzes verdient demnach wohl eine nähere Betrachtung, da

[1]) Z. B. bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen des Chlorcalciums, Chlormagnesiums, des Gipses, Eisenchlorids, der Alaune, des Magnesiumsulfats, Natriumsulfats usw.

derselbe ja von grundlegender Bedeutung für alle sich darauf aufbauenden Spezialuntersuchungen sein muß, indem sich nur aus der richtigen Vorstellung dieses Vorganges auch eine richtige Voraussetzung für Behauptung und Beweisführung beim Experiment ableiten läßt.

Die Unterschiede zwischen den bisherigen Annahmen und den tatsächlichen Vorgängen beim Lösen habe ich für das Kupfersulfat in zwei miteinander vergleichbaren Diagrammen wiedergegeben, so daß die wichtigen Unterschiede zwischen Konzentrationswerten auf Salz bezogen und der Ungleichheit der Komponentenverhältnisse sich leicht und schnell übersehen lassen.

Der zugrunde liegende Vorgang ist folgender: Ein bestimmtes Gewicht Kupfervitriol ($CuOSO_3\,5\,H_2O$) = S werde in der genau zur Lösung ausreichenden Menge Wasser = W gelöst und ohne Änderung der Temperatur durch Entziehung des Lösungsmittels die gesamte Menge festen Salzes, als solches zurückgewonnen.

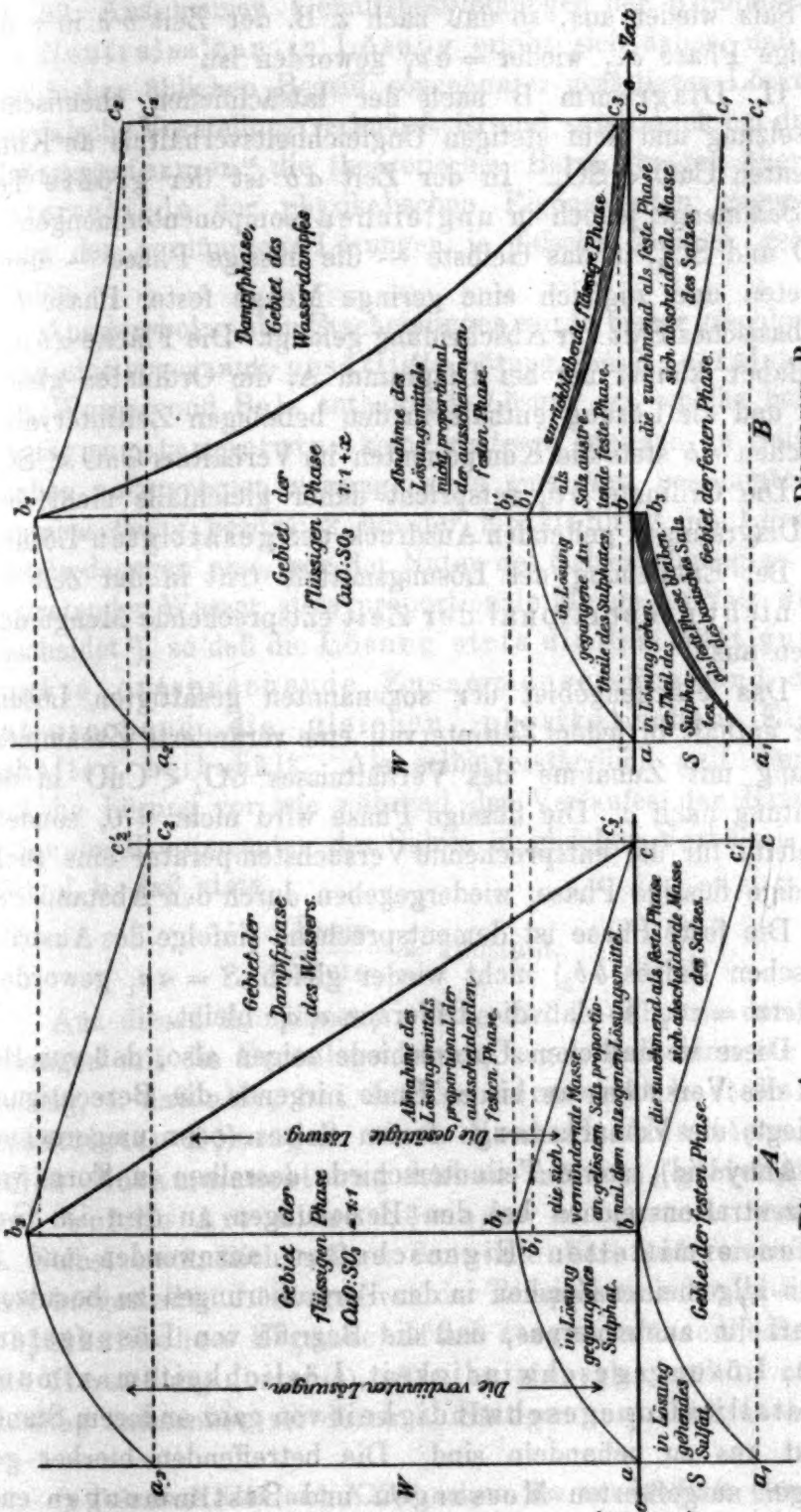
Für die beiden, diesen Vorgang wiedergebenden Diagramme gilt allgemein das Folgende:

Unterhalb der Zeitlinie 0—0 sind die in Flächen ausgedrückten festen Phasen, oberhalb derselben die Flächen der flüssigen Phasen und der Gasphasen (links und rechts von $b_2\,c$,), so daß bei Beginn der Lösung $a\,a_1$ die angewandte Menge Salz = S, $a\,a_2$ die Gesamtmenge des nötigen Lösungsmittels Wasser = W bezeichnet.

I. Diagramm A nach der bisherigen Annahme der Lösung und Rekrystallisation der Salzmenge S. In der Zeit $a\,b$ ist S vollkommen in Lösung gegangen, der Lösungsvorgang, nicht proportional der Zeit erfolgend, ist daher durch die gebogene Linie $a\,b_1$ angedeutet.

Die Fläche $a\,b\,a_1\,b_2$ gibt daher den geometrischen Ort aller auf $a\,b$ errichtbaren Ordinaten, die zugleich allen möglichen Lösungsstärken entsprechen bis zur abgrenzenden Ordinate $b\,b_2$, die Ordinate der der Gesamtmenge S entsprechenden gesättigten Lösung.

Bei Übergang des Lösungsmittels in die Dampfphase links von $b_2\,c$ tritt der Menge austretenden Wassers proportional


Zab
Dampfphase, Gebiet des Wasserdampfes
Gebiet der flüssigen Phase CuO:SO3 1:1+x
Abnahme des Lösungsmittels nicht proportional der ausscheidenden festen Phase.
zurückhaltende flüssige Phase
als festes Salz austretende Phase.
die zunehmend als feste Phase sich abscheidende Masse des Salzes.
in Lösung gegangene Antheile des Sulphates.
in Lösung gehen. der Theil des Sulphates, welcher als feste Phase bleibt
Gebiet der festen Phase.
W
S
B
Diagramm B.
Gebiet der Dampfphase des Wassers.
Abnahme des Lösungsmittels proportional der ausscheidenden festen Phase.
Die gesättigte Lösung
Gebiet der flüssigen Phase CuO:SO3 = x:1
die sich vermindernde Masse an gelöstem Salz proportional dem entzogenen Lösungsmittel.
die zunehmend als feste Phase sich abscheidende Masse des Salzes.
Die verdünnten Lösungen
in Lösung gegangenes Sulphat.
in Lösung gehendes Sulfat.
Gebiet der festen Phase.
Masse in gr
A
Diagramm A.

das Salz wieder aus, so daß nach z. B. der Zeit $b\,c$ in c die flüssige Phase $c\,c_1$ wieder $= a\,a_1$ geworden ist.

II. Diagramm B nach der tatsächlichen chemischen Zersetzung und dem stetigen Ungleichheitsverhältnis an Komponenten $CuO < SO_3$. In der Zeit $a\,b$ ist der größte Teil der Salzmenge, jedoch in ungleichen Komponentenmengen an CuO und SO_3, in das Gelöste — die flüssige Phase — übergetreten und zugleich eine geringe Menge fester Phase $b\,b_3$ als basisches Salz zur Abscheidung gelangt. Die Fläche $a\,b\,a_2\,b_2$ ist daher kleiner als bei Diagramm A, die Ordinaten gleichfalls und die Lösung enthält in den beliebigen Zeitintervallen zwischen $a\,b$ stets die Komponenten im Verhältnis $CuO < SO_3$.

Die Ordinate $b\,b_2$ entspricht daher gleichfalls nicht dem für Diagramm A geltenden Ausdruck der gesättigten Lösung.

Bei Entziehung des Lösungsmittels tritt in der Zeit $b\,c$ eine nicht proportional der Zeit entsprechende Menge desselben aus.

Das Flächengebiet der sogenannten gesättigten Lösung $b\,b_2\,c$ enthält in jedem Zeitintervall eine veränderte Zusammensetzung mit Zunahme des Verhältnisses $SO_3 < CuO$ in der Richtung nach c. Die flüssige Phase wird nicht $= 0$, sondern es bleibt für die entsprechende Versuchstemperatur eine rückständige flüssige Phase, wiedergegeben durch den Abstand $c\,c_3$.

Die feste Phase ist dementsprechend (infolge des Austritts basischen Salzes $b\,b_3$) nicht wieder gleich $S = a\,a_1$ geworden, sondern $= c\,c_1$, so daß die Differenz $c_1\,c_1'$ bleibt.

Diese wesentlichen Unterschiede zeigen also, daß von Beginn des Versuches an bis zu Ende nirgends die Berechtigung vorliegt, die Versuchsmenge festen Salzes (oder umgerechnet auf Anhydrid), sowie Teilunterschiede desselben in Form von Konzentrationszeichen bei den Beziehungen zu den im Gelösten ermittelten Eigenschaften anzuwenden und in Form allgemeiner Zeichen in den Formulierungen zu benutzen. Es erhellt auch hieraus, daß die Begriffe von Lösungstension, Lösungsgeschwindigkeit, Löslichkeitsmaximum, Kristallisationsgeschwindigkeit von ganz anderem Standpunkt aus zu behandeln sind. Die betreffenden hierher gehörigen ausgeführten Messungen und Bestimmungen entsprechen daher durchaus nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

59. Aus meinen Gehaltsbestimmungen der Komponenten von Neutralsalzen in Lösung ergibt sich daher, daß mit dem bisher üblichen Begriff sogenannter gesättigter Lösungen eine falsche Vorstellung verknüpft ist und somit auch bei diesen „Lösungsformen" die theoretischen Betrachtungen über die Unterschiede der physikalischen Eigenschaften gegenüber denen der verdünnten Lösungen in falsche Bahnen geleitet wurden.

Aus den bekannten Erscheinungen wurde bisher geschlossen, 1. daß eine sogenannte gesättigte Lösung eines Neutralsalzes eine, Wasser und Salz enthaltende Lösung sei, welche bei der Sättigungstemperatur keine weiteren Mengen an Salz als solches aufzunehmen vermag, stets eine ganz bestimmte Zusammensetzung besitze; 2. bei der Entziehung des Lösungsmittels dagegen eine, von der Natur des Salzes abhängige, dem austretenden Wasser stets proportionale Menge an Salz wieder abscheidet[1]), so daß die Lösung stets die dem Sättigungspunkte entsprechende Zusammensetzung und dementsprechend die gleichen physikalischen Eigenschaften beibehält. Als selbstverständlich galt dann 3., daß die Lösung vor wie während des Verlaufes der Kristallisation die Komponenten des Salzes in gleichem Verhältnis enthält, d. h. daß stets

$$\frac{\text{Basis}}{\text{Säure}} = \text{konstant.}$$

Aus diesen Annahmen, welche für die Theorie der Salzlösungen mit die Grundlage bilden, ergab sich dann die Folgerung, 4. daß alle, bei der Temperatur t^0 bestehenden gesättigten Lösungen eines Neutralsalzes stets dieselbe Zusammensetzung haben müssen, gleichgültig auf welche Art diese Lösungen hergestellt werden. 5. Selbstverständlich sollten dann alle diese auf verschiedene Art hergestellten Lösungen von der Temperatur t die gleichen physikalischen Eigenschaften zeigen müssen. Betreffs der Herstellung (unter 4) wäre es also gleichgültig, ob die Lösung entstanden sei durch a) Sättigen resp. Behandeln von

[1]) Tabelle XXIII und XXIV zeigen das unzutreffende dieser Annahme.

Wasser mit einen Überschuß von Neutralsalz bei der Temperatur t, bis keine Verminderung an festem Salze mehr stattfindet; b) Entziehen des Lösungsmittels aus einer nicht gesättigten Lösung bei der Temperatur t; c) durch Eindampfen bei einer höheren Temperatur als t^0 und Abkühlen bis t^0.[1])

Alle diese Folgerungen und Behauptungen unter 1—5 sind nun unzutreffend und haben eine Anzahl von Unstimmigkeiten bei der Feststellung und Vergleichung physikalischer Eigenschaften verschiedene Erklärungen gefunden — die selbstverständlich nicht auf Abweichungen in der Zusammensetzung sondern auf Wirkung verschiedener Kräfte innerhalb des Gelösten zurückgeführt wurden, Erklärungen mit Nebenhypothesen, Einfügung von Faktoren oder Koëffizienten, die, statt zu klären, ein immer mehr sich trübendes und zusammengesetztes Bild über den Zustand in Lösung hinterlassen haben.

60. Ganz entsprechend den gefundenen Ungleichheitsverhältnissen an Komponenten und der infolgedessen nicht = 0 werdenden Lösungsphase bei Verdunstung des Lösungsmittels, zeigen denn auch die Ausscheidungen der Kristalle charakteristische Unterschiede, die ich in einer abgesonderten Mitteilung an anderer Stelle für eine Anzahl Salze nachweisen werde unter Beigabe der nötigen Photogramme. Einige beim Kupfersulfat auf diese Weise von den fraktionierten Kristallisationen entnommene Photogramme zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen Art der Kristallisation, der Formänderung der Kristallindividuen mit der veränderten Zusammensetzung der Lösungsphasen, die, derselben Lösung entstammend und unter ganz gleichen Bedingungen nacheinander aus derselben bei fortgesetzter Entziehung des Lösungsmittels und partieller Kristallisation entstanden sind.[2])

Man erhält so zuletzt Kristalle, welche nicht mehr trocken werden infolge der freien sich anreichernden Schwefel-

[1]) Selbstverständlich unter Einhaltung aller, den Eintritt einer als Übersättigung bezeichneten Form der Salzlösungen vorbeugenden Maßregeln.

[2]) Gleich große Volumen der Lösungen in derselben Kristallisationsschale bei gleicher Verdunstungsoberfläche.

säure, während die ersten Kristallisationen noch die bekannte Erscheinung der Dehydratation in trockner Luft — der Verwitterung zeigen. Vielfache hierauf bezügliche Beobachtungen finden hier ihre einfache Erklärung, wozu auch die Erscheinung von oftmals nicht mehr kristallisierenden reinen Mutterlaugen gehört.[1])

Die Photogramme 1, 2 und 3 geben die Strukturverhältnisse und die Formenänderung wieder, welche auf solche Weise nacheinander aus der Lösung erhalten wurden, die bereits in Tabelle XIV A, B und C behandelt ist.

Die Kristallisationen entsprechen daher diesen Lösungsphasen, die bei fortgesetztem Eindampfen, nach der Kristallisation und Abkühlung auf ihre Zusammensetzung untersucht wurden. Der leichteren Vergleichung wegen sind daher bei den Photogrammen diese Zusammensetzungen der zugehörigen Lösungsphasen, in denen die Kristallisation stets unter den gleichen Bedingungen stattfand — nebst Molekulargehalt und Molekularverhältnis — nochmals beigefügt.

Die zuerst zur Lösungsphase A gehörige Kristallisation zeigt noch eine Zahl von Einzelindividuen, die von einem Kristallisationszentrum aus sich zu den bekannten, dem Kupfervitriol charakteristischen rautenförmigen Formen ausgebildet haben.

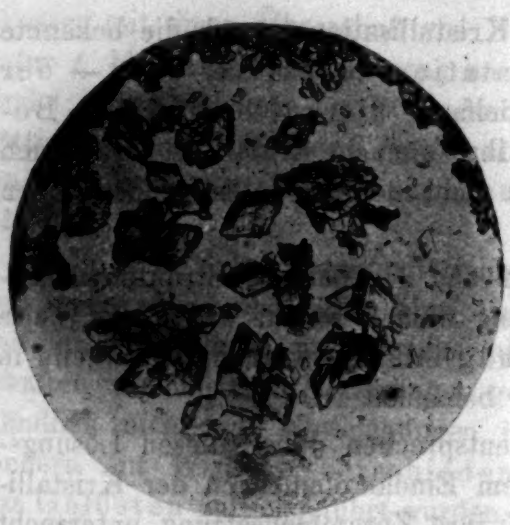
Mit der, durch weiteres Entziehen des Lösungsmittels bedingten Steigerung des Ungleichheitsverhältnisses $SO_3 > CuO$ nimmt die Kristallisation schon ein zerrissenes Gefüge an, die Formen bleiben schmal und nehmen mehr prismatische Gestalt an mit der charakteristischen Kombination an den schiefen Endflächen (aus Lösungsphase B).

Die fernere Entziehung (Lösungsphase C) gibt dann noch längere und dünnere, recht undeutliche, zackige und gestreifte Formen, die sich oft sternförmig gruppieren und am Rande der Lösung starke Effloreszenz geben, ohne (infolge des Gehaltes an freier Schwefelsäure) zu trocknen.

61. In der vorläufigen Mitteilung (1901 a. a. O. S. 554 Absatz 3) habe ich schon auf andere Arbeiten hingewiesen,

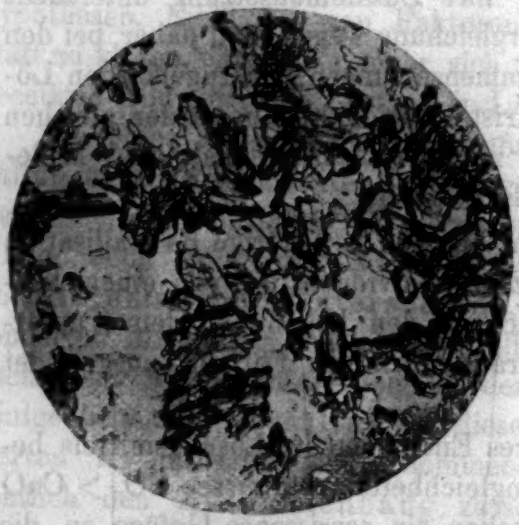
---

[1]) Mutterlauge im Sinne der Annahme wie bei Gerlach a. a. O. S. 8.



Lösungsphase A.

	g	Mol. g	Mol.-Vrh.
CuO =	7,7434	0,09802	1,0
SO_3 =	7,8120	0,09830	1,003
H_2O =	84,4446	4,7228	48,182



Lösungsphase B.

	g	Mol.-g	Mol.-Vrh.
CuO =	7,6891	0,09733	1,0
SO_3 =	7,8922	0,09931	1,020
H_2O =	84,4187	4,7213	48,508

Lösungsphase C.

	g	Mol.-g	Mol.-Vrh.
CuO =	7,4246	0,09398	1,0
SO_3 =	9,2923	0,11692	1,244
H_2O =	83,3831	4,6634	49,621

Kristallisation aus derselben Ausgangslösung in drei aufeinanderfolgenden Phasen nach jedesmaliger Entziehung eines Teiles des Lösungsmittels.

welche der Erforschung der Ursache der Unstimmigkeiten gewidmet waren, und muß ich hierauf näher zurückkommen.

Die allgemeine Annahme des vollkommenen Überganges der Neutralsalze in Lösung beherrschte natürlich auch lange Zeit die eigene Bewertung aller Resultate meiner Arbeiten, welche ausgeführt wurden, um die Ursachen festzustellen, warum die Analysen Wertunterschiede zeigten, die auch von mir — eben auf Grund der herrschenden Annahme — als Unstimmigkeiten angesprochen werden mußten, genau so, wie alle die erhaltenen Abweichungen in den Eigenschaftsgrößen der verschiedensten physikalisch-chemischen Untersuchungen.

Im Zusammenhang damit standen noch die beobachteten Unregelmäßigkeiten, die bei den präparativen Arbeiten, bei Herstellung der reinen Neutralsalze sich bemerkbar machten, z. B. daß die aus verschiedenen Verdünnungen nach der Konzentration entstehenden Kristallisationen eigenartige Formänderungen erlitten und die Kristallisationen selbst keine Proportionalität gegenüber den Mengen entzogenen Lösungsmittels zeigten.[1]) Die bezüglichen Arbeiten wurden daher auf falsche Wege geleitet, indem mir vorläufig nur die Annahmen blieben, daß

1. entweder geringe Mengen anderer bekannter Metallsalze mit sehr ähnlichen Eigenschaften der betreffenden Metallverbindung die Ursache sein könnten (wie dies ja bei Nickel- mit Kobaltsalzen z. B. bekannt ist) oder daß

2. noch nicht bekannte Fremdkörper durch ihre Anwesenheit die Verschiebung der Komponentenverhältnisse in den gewogenen abgeschiedenen Verbindungen veranlaßten.

Eine große Zahl vor Jahren in dieser Richtung mit Neutralsalzen und deren Lösungen ausgeführter Untersuchungen, die sehr zeitraubend waren, da sie zum Teil große Mengen Versuchsmaterial beanspruchten und unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt werden mußten, ergaben aber immer das gleiche Resultat. Die durch Serienbestimmungen kon-

[1]) Auf die gleichzeitig gemachten Beobachtungen der Schlierenbildung in der Lösung an den Kristallflächen komme ich später zurück.

trollierten analytischen Methoden genügten stets, um bei der Analyse der festen Neutralsalze die Äquivalenz von Basis zu Säure festzustellen, während die Unstimmigkeiten stets bei der Analyse der Lösungen sich zeigten und diese Unstinnigkeitsgrößen mit dem Verdünnungsgrade sich änderten.

62. In voller Übereinstimmung damit stand die weitere Beobachtung, daß auch sogenannte Standardlösungen, welche den Studierenden zu den Analysen gegeben wurden, bei sorgfältig ausgeführten Arbeiten die Differenzen zeigten, wie ich sie allgemein fand, während wiederum die zu diesen Lösungen benutzten Neutralsalze bei der direkten Analyse eine gute Übereinstimmung im Äquivalentverhältnis von Basis zu Säure ergaben.

Somit schieden die beiden Annahmen aus, wonach die Ursache der Unstimmigkeiten auf geringe Mengen schwer zu trennender Beimengungen bekannter oder unbekannter begleitender Salzmengen hätte zurückgeführt werden können, denn diese Differenzen konnten durch geeignete Verfahren, wie z. B. Konzentration großer Mengen verdünnter Lösungen usw. so gesteigert werden, daß auch ursprünglich vorhandene kleine Mengen von Fremdkörpern genügend angereichert sein mußten, um ihre Gegenwart bei Prüfung der physikalischen Eigenschaften, wie z. B. bei der fortlaufenden spektroskopischen Untersuchung erkennbar zu machen. Diese konnten daher nicht die Ursache sein für die auf solche Weise sehr beträchtlich gesteigerte Ungleichheit der Gehalte an Basis und Säure. In Tabelle XXI zeigt z. B. die Lösung VI deutlich die beträchtlichen Änderungen der Komponentenverhältnisse, die auf diese Weise erreicht werden können.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Kupfers in solchen verdünnten Lösungen geben selbstverständlich gleichfalls ein Zuwenig an abgewogenem $CuSO_4 5H_2O$, und so steht denn auch die neuere Beobachtung von L. Moser damit in vollkommener Übereinstimmung, wonach die titrimetrischen Bestimmungen nach Methode de Haën stets ein Zuwenig anzeigen, sobald das Verdünnungsverhältnis von 0,5 g Salz auf 100 ccm H_2O überschritten wird. (Ztschr. analyt. Ch. 43, 597.) Mittels der gewichtsanalytischen Bestimmungen sind diese

Differenzen schon bei viel größeren Konzentrationen nachweisbar. Es beginnt eben hier erst für die Titration die Genauigkeit, die die Differenzen erkennbar macht, während diese Differenzen bei den größeren Konzentrationen nicht zu Tage treten, obschon sie vorhanden sind. Vor Benutzung titrimetrischer Bestimmungen, die doch jedenfalls nur benutzt wurden, um schnell vorwärts zu kommen in der Arbeit, hätte man daher deren Empfindlichkeit gegenüber den so empfindlich arbeitenden physikalischen Methoden wohl erst prüfen müssen. Hierdurch schon hätten eine Reihe Unstimmigkeiten eine Erklärung gefunden. Titrimetrische Bestimmungen sind nur in besonderen Fällen mit gewichtsanalytischen Bestimmungen konkurrenzfähig, sonst würde denselben in den Untersuchungslaboratorien eine viel bevorzugtere Stellung angewiesen sein neben den, viel Zeit beanspruchenden, aber genauen gewichtsanalytischen Bestimmungen.

63. Die weitgehenden, auf alle Neutralsalze sich erstreckenden Folgerungen, wie ich dieselben unter Abschnitt 84 in kurzen Sätzen zusammengefaßt habe, finden nun durch eine große Zahl von Beobachtungen im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiete und in einer Anzahl Angaben und Vorschriften der synthetischen und analytischen Chemie volle Bestätigung. Nur der Umstand, daß alle diese Beobachtungen von Unregelmäßigkeiten und Erscheinungen anders gedeutet, nicht genauer verfolgt wurden oder absichtlich mit den erforschten Ursachen zurückgehalten wurde (wofür in der technischen Chemie mancherlei Beweise vorliegen und deren Nichtveröffentlichung eine berechtigte Begründung findet), ist die Ursache, daß diese allgemeine chemische Dissoziation nicht die allgemeine Berücksichtigung bereits gefunden hat.

Es ist daher notwendig, auf diese bereits von anderen Seiten gemachten Beobachtungen hier näher einzugehen, nicht allein um meine angeführten Behauptungen und Folgerungen zu unterstützen, sondern weil eben dieser allgemeinen Wirkung des Wassers eine zu große Bedeutung zukommt, sodaß mit dieser in Zukunft notwendig gerechnet werden muß.

Außerdem liegen ja auch im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiete selbst eine Reihe Arbeiten vor, die sich mit

solchen Unstimmigkeiten oder abweichend beobachteten Eigenschaften beschäftigt haben, und es ist interessant genug zu sehen, wie man in einzelnen Arbeiten sich dieser Abweichungen entledigte, d. h. dieselben auf falsche Ursachen zurückführte und mittels Nebenhypothesen der herrschenden Anschauung über den Zustand der Salzlösungen anzupassen sich bestrebte. Ist man doch sogar so weit gegangen, aus einseitigen analytischen Bestimmungen den Beweis erbracht zu haben, daß unter gewissen Umständen kolloïdale Niederschläge freie Metallionen (z. B. des durch Wasser so leicht zersetzbaren metallischen Bariums) mit niederreißen sollen. Auf die bezügliche Arbeit, die unbeanstandet in Ztschr. f. physik. Ch. Aufnahme gefunden, komme ich später genügend zurück. Desgleichen sind kurzweg eine Reihe Erscheinungen mit gleichzeitigem freien Bestehen von Basis und Säure in Lösungen erklärt worden und auch diese Behandlung der Frage der hydrolytischen Dissoziation wird noch besondere Berücksichtigung finden. (Abschnitt 69.) Bei der Vielseitigkeit, mit welcher die sogenannte Neutralsalzlösung in der präparativen analytischen, technischen und in den letzten Dezennien besonders noch in der theoretischen Chemie zur Benutzung gelangten, mußte es ja selbstverständlich erscheinen, daß solche Unregelmäßigkeiten sich der Beobachtung nicht entziehen konnten, und diese Beobachtungen werden sich noch vermehren, wenn man denselben jetzt rührig nachforschen wird auf Grund der Tatsache, daß der als Lösung bezeichnete Vorgang stets als Teilprodukt eines chemischen Prozesses aufzufassen ist unter der gegenseitigen Einwirkung von Neutralsalz und Wasser, genau so, wie wir von einer großen Zahl anderer Prozesse wissen, daß der Vorgang der Vereinigung oder Umsetzung niemals vollkommen quantitativ verläuft, sowohl bei der Erzielung eines Additionsproduktes (einer Synthese) oder wechselseitiger Umsetzungsprodukte.[1])

Auf den experimentellen Teil der Untersuchungen von Guldberg und Waage werde ich noch ausführlicher später einzugehen haben.

[1]) Siehe das über Resterscheinungen Gesagte bei Ostwald, Elektrochemie S. 761.

Zur Zeit der Veröffentlichung der vorläufigen Mitteilung (1901) hatte ich bereits 10000 Einzelbestimmungen physikalisch-chemischer Arbeiten nachgeprüft, diese Zahl hat sich bis jetzt mehr als verdoppelt. Dabei war es notwendig, auch alle rein kritischen Arbeiten mit zu berücksichtigen. Daß bei letzteren nichts gewonnen worden ist, da die gegenseitigen Anschauungen und Beweisführungen auf die gleiche falsche Voraussetzung des tatsächlich nicht vorhandenen Konzentrationsgehaltes sich gründen, werde ich an einigen Beispielen zeigen (Abschnitt 76). Alle die beobachteten Unstimmigkeiten zeigen in ihrer Beeinflussung der Eigenschaften genau das, was infolge einer chemischen Dissoziation der Salze durch das Lösungsmittel Wasser notwendig eintreten muß. Auch diese Unstimmigkeiten sind durchgehends bei physikalisch-chemischen Untersuchungen beobachtet — sie unterscheiden sich nur quantitativ, so daß sie bei nicht sehr empfindlichen Methoden verschwindend klein werden, bei Benutzung sehr empfindlicher Methoden sich auch beim Chlornatrium erkennbar machen, dem Salze, dem die größte Avidität der Komponenten zu einander zukommt.

Die als Unstimmigkeiten betrachteten Zahlenergebnisse auf Grund der Annahme des vollkommenen Überganges eines Neutralsalzes in die flüssige Form, welche Unstimmigkeiten notwendig gefunden werden mußten, wenn die Nichtäquivalenz von Basis und Säure im „Gelösten" vorhanden ist, stehen mit allen nachfolgenden Angaben und Beobachtungen in engster und folgerichtiger Beziehung.

64. Es war mir bei der Bestimmung zahlreicher Volumgewichte an Lösungen von Neutralsalzen aufgefallen, daß tatsächlich verschiedene „Lösungen" desselben Neutralsalzes erhalten wurden, welche bei gleichen Volumgewichten einen verschiedenen Gehalt an Komponenten im Gelösten nach den Analysen auswiesen.

Dieser Widerspruch in den Ergebnissen wird nun vollständig erklärlich, wenn wir die Vorgänge kurz hier betrachten, welche z. B. bei der fortlaufenden Konzentration zweier verschieden starker Verdünnungen desselben Salzes in bezug auf die eintretende Zusammensetzungsänderung verfolgen.

Nach den bisher üblichen Annahmen muß allen verdünnten

Lösungen bei einem bestimmten Volumgewicht genau eine gleiche Zusammensetzung entsprechen und diese Annahme ist ja auch die Grundbedingung, wenn es sich bei Eigenschaftsbestimmungen um die Betrachtung der Beziehung von Eigenschaften der verdünnten mit den konzentrierten Lösungen handelt.

In Wirklichkeit sind nun die Vorgänge bei der Konzentration andere, und die zum Teil noch geringen Differenzen haben beim gleichzeitigen Mangel an genauen Analysen dazu geführt, die abweichenden Beobachtungen anders zu deuten, als dies der Wirklichkeit entspricht.

Wenn wir die gleiche Menge Neutralsalz *S* in zwei verschieden großen Mengen Wasser L und L_1 lösen, so tritt in beiden so erhaltenen verdünnten Lösungen eine verschieden große chemische Dissoziation ein. Wir erhalten daher zwei Lösungsphasen — statt Lösungen — die eine verschiedene Menge, wie z. B. beim Kupfersulfat an Basis und Säure enthalten, zugleich auch in einem verschieden großen Verhältnis und zwar stets $SO_3 > CuO$. Bei der eintretenden Konzentration beider Lösungen erhalten wir nun Verschiebungen in den Gehaltsverhältnissen derart, daß gleichzeitig mit der Abnahme des Lösungsmittels ein Anwachsen des Verhältnisses $SO_3 > CuO$ stattfindet.

Die Volumgewichte der Anfangsverdünnungen werden fortlaufend größer und erreichen ein erstes Maximum an den Punkten, bei welchen in beiden Lösungsphasen die Kristallisation beginnt. Aber sowohl die Zusammensetzung wie die Volumgewichte sind bei Beginn der Kristallisation verschieden, selbstverständlich auch bei Vermeidung des Zustandes sogenannter übersättigter Lösungen. Es entstehen somit zwei ganz verschiedene, bisher als sogenannte gesättigte Lösungen angesprochene Zustandsformen.

In dem Maße als diese verschieden verdünnten Lösungen mit verschiedenen, ungleichäquivalenten Mengen an CuO und SO_3 durch Entziehen des Lösungsmittels immer größere „Konzentration“ erfahren, müssen dieselben auch alle die Punkte gleicher Dichten fortlaufend annehmen, wie dies in dem Diagramm Abschn. 54 leicht zu verfolgen ist, in welchem z. B.

die Schnittpunkte von C_{II} V_{II} mit der Verbindungslinie C_{VI} S_I die Stellen angeben, wo die verschieden zusammengesetzten Lösungen C_{III} C_{IV} C_V und C_{VI} das gleiche Volumgewicht der Konzentration C_{II} erreicht haben beim Verdampfen der Lösungen, ohne daß die Zusammensetzung dieser Lösungsphasen die gleiche geworden ist. Es ist von prinzipieller Bedeutung, sich in der Zukunft bei Bestimmung der Eigenschaften von sogenannten Salzlösungen über dieses scheinbar paradoxe Verhalten klar zu werden, wenn nicht weiter auf Irrwegen gewandelt werden soll.

In ähnlicher Weise können die sämtlichen Lösungen (deren Volumgewichte und Gehaltsbestimmungen in Tabelle XII zusammengestellt sind) durch Konzentrationen in eine gesättigte Lösung verwandelt gedacht werden. Diese Lösungen müssen daher dann eine große Zahl wachsender Volumgewichte annehmen, die allen Lösungen gemeinschaftlich, ohne daß die Zusammensetzung die gleiche würde.

65. Die hierbei zu beobachtenden verschiedenen Ergebnisse betreffend die Kristallisation des sich ausscheidenden Neutralsalzes bei Überschreitung der verschiedenen Sättigungspunkte durch weitere Entziehung des Lösungsmittels und die Formänderungen der Kristalle in Art und Größe der Kombinationsflächen, der Art der Gruppierung der Einzelindividuen und deren Verwachsungen stehen zugleich in engem Zusammenhang mit der Zusammensetzung und Änderung der Zusammensetzung der Lösungsphasen. An der Hand von Photogrammen solcher Kristallisationen werde ich unter gleichzeitiger Beifügung der Analysenwerte der veränderten Zusammensetzung dies an anderer Stelle deutlich vor Augen führen.

66. Die sogenannten übersättigten Lösungen sind daher auch etwas anderes, als was sie nach bisherigen Annahmen sein sollten, und somit werden später auch die bezüglichen theoretischen Erklärungen über diese so eigenartige Zustandsform wesentliche Änderung erfahren, so daß wir es dann auch hier nicht mehr mit einer Anomalie gegenüber dem allgemeinen Verhalten der Salzlösungen zu tun haben.

67. In voller Übereinstimmung mit den sich verändernden Komponentenverhältnissen stehen die bei der Bestimmung der Tropfengewichte von Neutralsalzlösungen gemachten Beobachtungen, ferner die Beeinflussung der Größe der Cohäsion, Adhäsion und Reibung, denn durch den ungleichen Austritt der Komponenten mußten sich rückwirkend auch alle diese Kraftgrößen ändern. Auf die betreffenden Experimentaluntersuchungen von Kanitz, Rosset, Harnack komme ich im Zusammenhang zu sprechen. Die kritische Art, in welcher z. B. Whatmough die Beobachtungen von Harnack widerlegte, wird dabei eine besondere Beachtung finden müssen. Hierher gehören dann auch die Arbeiten von H. Euler (anschließend an die Arrheniussche Formel $H.(x_1 y) = A^x B^y$), Melde, Mützel, Goldstein, Dorsey, Trinsberg u. a.).

68. Auch die wichtigen Beobachtungen von Soret (1869), Spring (1899), Picton und Lindner (1892), daß frisch hergestellte Lösungen trüb sind, hat nicht genügende Beachtung gefunden und steht vollkommen im Einklang mit der eben oft sehr gering erscheinenden, indessen oft gar nicht so unbeträchtlichen chemischen Dissoziation. Der Nachweis gelingt sehr gut entweder dadurch, daß man nach Spring den Lichtkegel von einer Beleuchtungslinse in der Flüssigkeit seitlich beobachtet oder ein Spaltbild durch die Lösung sendet. Die neuerdings ausgebildete Methode der Sichtbarmachung ultra-mikroskopischer kleiner Teile nach Siedentopf dürfte hier ein wichtiges Kontrollmittel für die Zukunft bilden. In der ersten feinen Verteilung, in der die festen Phasen sich abscheiden, sind dieselben, selbst wenn sie gefärbt sind, sehr schwierig zu erkennen, so sieht das lebhaft grüne basische Kupfersulfat in den einzelne Kristallindividuen farblos aus.

69. Unter den Erklärungen, welche ein weitausreichendes Mittel zu vielen andern Erklärungen bieten müssen, befindet sich auch die der hydrolytischen Dissoziation der Salzlösungen. Ich habe mich vergeblich bemüht, einen sachlichen, auf Zahlen gegründeten Beweis in der Literatur zu finden, ich habe nur folgendes feststellen können: 1. Gewisse Salzlösungen der Neutralsalze zeigen die Eigentümlichkeit der alkalischen oder sauren Reaktion; 2. Hieraus wird abgeleitet, daß, da die Neutralsalze mit äquivalenten

Mengen an Basis und Säure in die Lösung übergetreten sind, infolgedessen 3. ein Teil der Basis oder Säure sich in Freiheit befinden. Bis hierher mag die Schlußfolgerung gelten, obschon der Übertritt mit äquivalenten Mengen in die Lösung nicht mehr korrekt ist; nun kommt der weitere Schluß 4.: somit muß auch der andere Bestandteil sich frei neben dem ersteren befinden und so muß 5. der auf den Farbstoff z. B. agierende Teil der Basis oder Säure in der Lösung einen vorherrschenden Einfluß besitzen. Weiter ist nun gefolgert 6.: da Basis und Säure in den in Freiheit gesetzten Teilen auch einander äquivalent sind, so kann die quantitative chemische Analyse keinen Aufschluß darüber geben, mithin unterläßt man sie überhaupt. Nun ist es in den analytischen und technischen Laboratorien wohl bekannt, und wird stets darauf Rücksicht genommen, daß die Salze, welche, vom Standpunkt der neueren chemischen Theorien über Salzlösungen, bei der Lösung besonders stark die sogenannte hydrolytische Dissoziation — Spaltung in freie Säure und freie Basis nebeneinander — zeigen sollen, diese Komponenten gar nicht in äquivalenten Mengen mehr im Gelösten enthalten, sondern einfach als durch Wasser chemisch zersetzt betrachtet werden.

Es ist daher in der Tat gar nicht so schwer, für alle derartigen Salze diese Ungleichheit der Äquivalenz im Gelösten nachzuweisen. Man könnte hier daran erinnern, daß die Größe dieser hydrolytischen Dissoziation ja für eine Anzahl Salze sogar zahlenmäßig bestimmt worden sei.

Greifen wir die von Nernst (Theor. Chem. S. 486) angeführten Bestimmungen heraus, so ist die hydrolytische Dissoziation bestimmt für

Na_2CO_3	= 3,17 %
C_6H_5ONa	= 3,05 „
KCN	= 1,12 „
$Na_2B_4O_7$	= 0,5 „
CH_3COONa	= 0,008 „.

Die Art jedoch, auf welche diese Zahlen gefunden wurden, gibt aber gar nicht den Beweis, daß ebensogut eine Lösungsphase (was tatsächlich der Fall ist) mit ungleichen Komponentenmengen das Versuchsmaterial bildeten,

denn diese Salze zeigen alle die quantitativ feststellbare chemische Dissoziation. Der Beweis der hydrolytischen Dissoziation ist dann erbracht — und nur dann —, wenn die genaue Äquivalenz von Basis und Säure im Gelösten nachgewiesen ist. Das Präponderieren des einen Bestandteiles, wie angenommen wird, ist eine Wirkung des Massenüberschusses.

Merkwürdig bleibt, daß zugleich titrimetrische Bestimmungsmethoden gerade im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiete bevorzugt worden sind (also doch andererseits die Neutralisation von Säuren und Basen durch Farbenumschlag eines Indikators als gehaltsbestimmende Methode Anwendung findet) und als genügend genau erachtet werden.

Diese feste Annahme tatsächlich eintretender hydrolytischer Dissoziation ist mir sogar brieflich gemacht worden zur einfachen Erklärung der von mir gemachten Bestimmungen. Es ist mir unverständlich, wie man an den Konzentrationszeichen dennoch festhalten konnte — ohne wenigstens für das Kupfersulfat alle gemachten Eigenschaftsbestimmungen als fehlerhaft anzuerkennen. Vielleicht ist man sich der Tragweite einer solchen Anerkennung wohl bewußt gewesen. Die erste Ungenauigkeit in der mir gemachten brieflichen Mitteilung besteht darin, daß der Unterschied in den Analysen des festen Neutralsalzes — welche die Äquivalentverhältnisse richtig ergeben (siehe vorläufige Mitteilung Tab. I S. 555 [1901] und die bei den Verdünnungsformen sich einstellende Abnahme, nicht nur an CuO, sondern auch an SO_3, mit Bildung von kolloïdalem Kupferhydroxyd nicht in Zusammenhang zu bringen sind, und die weitere Ungenauigkeit besteht darin, daß man trotz der anerkannten Verluste die Konzentrationszeichen und die darauf basierten Eigenschaftsbestimmungen als richtig beibehalten hat.

70. Die Veränderlichkeit frisch bereiteter „Lösungen“ von Neutralsalzen mit der Zeit, geschlossen aus den veränderten physikalischen Eigenschaften bei den Bestimmungen, hat gleichfalls zu verschiedenen Auslegungen geführt, wobei man sich aber, ohne quantitative Prüfung des Gelösten, immer an die Annahme einer

beim Lösen selbst entstandenen Neutralsalzlösung hielt. Die Angaben von E. Pfeifer, Arrhenius, Ostwald, Kohlrausch usw. werden in den betreffenden Abschnitten noch zur Besprechung kommen. Was die vielfach angenommene Einwirkung des Glases anbetrifft, so ist diese durchaus nicht von der Bedeutung in vielen Fällen, und nach dem dahingehend Mitgeteilten müßten bei den analytischen Arbeiten in Glasgefäßen sich ganz beträchtliche Fehler ergeben, was durchaus nicht der Fall ist.

Umgekehrt stehen diese Art Unstimmigkeiten in vollkommen richtigem Zusammenhang mit der chemischen Zersetzung durch das Lösungsmittel selbst. Nach genügender, für die Abscheidung der festen Phase erforderlicher Zeit geben daher die Gehaltsbestimmungen die ungleichen Verhältnisse an Komponenten zu erkennen.

71. Die Veränderlichkeit der „Lösungen" beim Zurückgang nach dem Erhitzen auf die ursprüngliche Temperatur steht gleichfalls in engem Zusammenhang mit der chemischen Gehaltsänderung im Gelösten.

Daß daher F. Sack[1]) bei der Bestimmung der Leitfähigkeit einen beträchtlichen Zurückgang des Widerstandes beobachtete, erklärt sich einfach aus der Tatsache, daß beim Kochen der Lösungen eine beträchtliche Zunahme des Ungleichheitsverhältnisses $CuO < SO_3$ eintritt. Wie wenig hier eine chemische Analyse Vertrauen verdient, beweist die Angabe, daß das sich abscheidende basische Kupfersulfat von Sack als Kupferkarbonat (!) bestimmt wurde. Der Zurückgang des Widerstandes wurde auf Lösung von Glas zurückgeführt. Ausführlicher soll hierauf bei der Behandlung der Berechnung des Maximums der Leitfähigkeit nach Arrhenius Bezug genommen werden.

Auf die Fehler, die durch Erhitzen der Versuchslösungen in den Untersuchungen von W. Ostwald (1877), Arrhenius (1883) und G. Tammann (1885) entstanden sind, habe ich bereits hingewiesen (Abschnitt 37).

72. Auch die Eigenschaftsbestimmungen der sogenannten anorganischen Colloïde gehören zu den Unter-

[1]) Wied. Ann. 43, 212 (1891).

suchungen, welche gewissermaßen eine Aufklärung über diese Art der halbfesten Körper geben sollen. Vom Standpunkt der analytischen Gehaltsuntersuchung aus, sind die bisherigen Arbeiten jedoch sehr revisionsbedürftig und es wird sich zeigen, daß hier niemals einheitlich-reine Körper vorliegen, solange dieselben die eigentümlichen Erscheinungen zeigen, welche diesen anorganischen Körpern die Bezeichnung Colloïde verschafft haben.

Dieses Untersuchungsgebiet ist ja auch in letzter Zeit durch E. Jordis besonders einer erneuten Bearbeitung unterzogen und bereits die ersten Arbeiten auf dem allerdings ebenso interessanten wie wichtigen und schwierigen Gebiete der Silikate und der Kieselsäure lassen schon erkennen, daß die Art der Herstellung der Colloïde selbst keine Gewähr dafür abgibt, daß tatsächlich, z. B. bei der Kieselsäure, diese selbst rein sich abscheiden. Es steht dies in vollständiger Übereinstimmung mit der ungleichen Zusammensetzung der Niederschläge überhaupt, indem durch gewisse Zusätze zu den Salzlösungen — den Lösungsphasen — eine Störung des Gleichgewichtszustandes hervorgerufen wird. (Es darf hier ja nur daran erinnert werden, daß die Kieselsäureabscheidung bei gewichtsanalytischen Methoden nicht als rein erachtet wird, sondern durch fortgesetztes resp. wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure und Auswaschen erst als reine SiO_2 in wägbaren Zustand zu bringen ist, da die sauren Silikate im Gefällten erst wiederholt zur Zersetzung gebracht werden müssen. Die so erhaltene SiO_2 ist dann aber auch nicht mehr colloïdal.)

73. Die Beobachtung von Maximas und Minimas bei Serienbestimmungen physikalischer Eigenschaften, z. B. der elektrischen Leitfähigkeit, gehört auch mit zu den sogenannten Unstimmigkeiten und sind diese auch einer näheren Besprechung hier zu würdigen, wenn bei den Beziehungen zwischen Gehalt zu elektrischen Energiewirkungen auch später ausführlicher noch darauf zurückzukommen ist.

Die experimentelle Beantwortung dieser Erscheinung auf Grundlage der veränderten Gehaltsverhältnisse ist nicht ohne Bedeutung, denn die Beobachtung von Kurvenknicken bei fortgesetzter Verdünnung, d. h. die Beobachtung

eines Anwachsens einer Eigenschaft trotz der Verdünnung — also künstlicher Verringerung an Masse des Gelösten, mußte ja bei der Merkwürdigkeit der Erscheinung auch weitgehende Folgerungen für die theoretische Betrachtung des Zustandes in Lösung zur Folge haben, und gerade diese scheinbare Anomalie — die eine besondere Bewertung der verdünnten Lösungen im Gefolge hatte, ist ja auch für die Beweisführung fortgeschrittener Jonisation und damit rückwärts wirkend als ein Beweis der tatsächlichen Jonisation überhaupt, von allergrößter Bedeutung geworden.

Ein passendes Beispiel für die Berechnungen bieten auch hier schon die wenigen Verdünnungsformen der Tabelle XIII, die den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt sind. (Siehe Tabelle XXV, S. 448).

Bei den Leitfähigkeitsbestimmungen sind entsprechend der Einrichtung des Apparates stets gleich große Schichten zwischen den Elektroden vorhanden. Die Differenz zwischen spezifischem Gewicht und Volum außer Betracht gelassen, sind in der Tabelle die Werte für je 10 g Lösung, entsprechend also einer Schicht von ± 10 ccm zusammengestellt; Spalte 2, 3 und 4 enthalten die auf CuO und SO_3 umgerechneten Gehalte, wie dieselben als $CuSO_4$ ohne Verlust nach Annahme in Lösung sich befinden würden. Spalte 5, 6 und 7 geben die entsprechenden Werte für 10 g, umgerechnet nach den Analysenzahlen, und Spalte 8, 9 und 10 geben die Differenzen an CuO, SO_3 und H_2O, wie dieselben sich aus Annahme und Analysen ergeben, also die Mengen an CuO und SO_3, die tatsächlich weniger als nach Annahme nach der Verdünnung vorhanden sind, und die Mengen H_2O, die mehr enthalten sind.

Im Anschluß an die Berechnungen der Verdünnungsformen aus festem Salz und Wasser sind auch die gleichen Berechnungen für 10 g Lösung durchgeführt für die Verdünnungsformen in Tabelle XIV, wo von einer gegebenen Lösung ausgehend drei Verdünnungen hergestellt wurden.

Die Vergleichung der Werte hier ist um so lehrreicher, als zugleich sich zeigt, zu welchen ganz verschiedenen Werten man gelangt, je nachdem von der Bestimmung des CuO oder der SO_3 die Gehalte abgeleitet werden.

Tabelle XXV.

Gehaltsvergleichung der Verdünnungsformen für 10 g Lösung und die sich ergebenden Differenzen in den Gehalten an CuO und SO_3 nach den Annahmen — aus denen z. B. die Leitfähigkeitsänderungen abgeleitet wurden — und nach den wirklichen Gehaltsbestimmungen beider Komponenten.

A) nach der Verdünnungsreihe Tabelle XIII.

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Laufende Nr.		Gehaltsberechnung aus gelöst angenommenem $CuSO_4 5H_2O$ in 10 g			Komponentengehalte nach den Analysen in 10 g			Differenzen zwischen Annahme und Analysen in Gramm		
		CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O
		0,29760	—	—	0,29468	—	—	+ 0,00292	—	—
234	I	—	0,29944	—	—	0,29997	—	—	+ 0,00053	—
		—	—	9,40395	—	—	9,40535	—	(?)	+ 0,00140
		0,15546	—	—	0,15200	—	—	− 0,00346	—	—
235	II	—	0,15641	—	—	0,15542	—	—	− 0,00099	—
		—	—	9,68813	—	—	9,69258	—	—	+ 0,00445
		0,15173	—	—	0,14835	—	—	− 0,00338	—	—
236	III	—	0,15265	—	—	0,15171	—	—	− 0,00094	—
		—	—	9,69562	—	—	9,69994	—	—	+ 0,00432
		0,10816	—	—	0,10552	—	—	− 0,00364	—	—
237	IV	—	0,10882	—	—	0,10855	—	—	− 0,00027	—
		—	—	9,78302	—	—	9,78593	—	—	+ 0,00291
		0,07967	—	—	0,07461	—	—	− 0,00506	—	—
238	V	—	0,08016	—	—	0,08003	—	—	− 0,00013	—
		—	—	9,84017	—	—	9,84536	—	—	+ 0,00519
		0,03279	—	—	0,02586	—	—	− 0,00693	—	—
239	VI	—	0,03299	—	—	0,03197	—	—	− 0,00102	—
		—	—	9,93422	—	—	9,94217	—	(?)	+ 0,00795

B) nach der Verdünnungsreihe Tabelle XIV.

		Gehalte nach Analysen			Differenzen zwischen Annahme und
		CuO	SO_3	H_2O	
		0,29468	—	—	
234	I	—	0,29997	—	
		—	—	9,40535	
		0,15200	—	—	
235	II	—	0,15542	—	
		—	—	9,69258	
		0,14835	—	—	
236	III	—	0,15171	—	
		—	—	9,69994	
		0,10552	—	—	
237	IV	—	0,10855	—	
		—	—	9,78593	
		0,07461	—	—	
238	V	—	0,08003	—	
		—	—	9,84536	
		0,02586	—	—	
239	VI	—	0,03197	—	
		—	—	9,94217	

		3,93422	—	—	9,94217	—	—	(?)	—	+ 0,00795

B) nach der Verdünnungsreihe Tabelle XIV.

		Angenommener Gehalt nach der Cu_2-Bestimmung (Nr. 174)			Gehalte nach Analysen Nr. 184—187			Differenzen zwischen Annahme und Analysen		
		0,57309	—	—	0,57312	—	—	— 0,00003	—	—
240	VII	—	0,57051	—	—	0,57774	—	—	— 0,00123	—
		—	—	8,85039	—	—	8,84914	—	—	— 0,00125
		0,09354	—	—	0,10719	—	—	— 0,00365	—	—
241	VIII	—	0,09409	—	—	0,10914	—	—	— 0,00505	—
		—	—	9,98124	—	—	9,78367	—	—	— 0,19756
		0,05151	—	—	0,05876	—	—	— 0,00726	—	—
242	IX	—	0,05181	—	—	0,06236	—	—	— 0,01055	—
		—	—	9,98967	—	—	9,87888	—	—	— 0,11079
		0,03562	—	—	0,04113	—	—	— 0,00551	—	—
243	X	—	0,03574	—	—	0,04494	—	—	— 0,00916	—
		—	—	9,99286	—	—	9,91392	—	—	— 0,07894

C) nach der Verdünnungsreihe Tabelle XIV.

		Angenommener Gehalt nach der SO_3-Bestimmung (Nr. 174)			Gehalte nach Analysen wie oben			Differenzen		
		0,57429	—	—	0,57312	—	—	+ 0,00107	—	—
244		—	0,57772	—	—	0,57774	—	(?)	— 0,00002	—
		—	—	8,88479	—	—	8,84914	—	—	— 0,03565
		0,09373	—	—	0,10719	—	—	— 0,01346	—	—
245		—	0,09429	—	—	0,10914	—	—	— 0,01485	—
		—	—	9,98119	—	—	9,78367	—	—	— 0,19752
		0,05162	—	—	0,05876	—	—	— 0,00714	—	—
246		—	0,05192	—	—	0,06236	—	—	— 0,01043	—
		—	—	9,98974	—	—	9,87888	—	—	— 0,11086
		0,03560	—	—	0,04113	—	—	— 0,00552	—	—
247		—	0,03582	—	—	0,04494	—	—	— 0,00912	—
		—	—	9,99286	—	—	9,91392	—	—	— 0,07893

In B sind die betreffenden aus der CuO-Bestimmung sich ergebenden Werte Spalte 2—4 mit den in Spalte 5—7 nach der Bestimmung beider Komponenten erhaltenen Werten zusammengestellt.

In C dagegen ist eine SO_3-Bestimmung zugrunde gelegt.

Die so erhaltenen Unterschiede in den Gehalten, die selbstverständlich, je nach der einen oder andern Bestimmung, nur eines Komponenten erhalten werden müssen, widersprechen so sehr den wirklichen Verhältnissen, daß es kein Wunder ist, wenn auch bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Messungen verschiedener Forscher beträchtliche Differenzen zeigen müssen, je nachdem sie sich der einen oder anderen Art der Gehaltsbestimmungen bedient haben.

Es ergibt sich daraus, daß bei den Leitfähigkeitsbestimmungen in Wirklichkeit die Lösungen noch verdünnter sind als sie es nach der Methode der Verdünnung sein müssen. Diese Verdünnung wirkt aber ungleichmäßig, indem mehr CuO aus der Lösung zugleich austritt als SO_3, so daß in den Differenzen die Werte der Abnahme an CuO größere sind als von SO_3, während natürlich für H_2O eine Zunahme eintritt. Eine solche ungleichmäßige Abnahme in den Komponentenmengen muß, da stets weniger SO_3 austritt als CuO, doch rückwirkend auf die Stromleitung werden, d. h. der Widerstand der Lösung wird geringer als die Proportionalität der Verdünnung fordert, oder umgekehrt, die Leitfähigkeit nimmt dann nicht proportional der Verdünnung ab, gibt also scheinbar eine Zunahme.

74. Aus den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit sehr verdünnter Schwefelsäure ist (besonders nach den Arbeiten von F. Kohlrausch) bekannt, wie bereits sehr geringe Mengen an Säure die Zahlenwerte der Beobachtung beeinflussen, somit sind diese in den Lösungen sich ergebenden Gehalte von ungleicher Abnahme bei der Verdünnung die Ursache des scheinbaren Anwachsens der Leitfähigkeit, weil diese ja mit berechneten, tatsächlich aber nicht vorhandenen Mengen in Beziehung gebracht wurde.

Da wir es nun bei dem Gelösten nicht mit Lösungen von Neutralsalz zu tun haben, sondern mit Lösungsphasen, die

Basis, Säure und Wasser in einem bestimmten Gleichgewichtszustande enthalten, so ist ersichtlich, daß diese Lösungsphasen, die, (je nach der Art der Herstellung) verschieden labile Zustände besitzen, bei Einwirkung von Energieformen wie Wärme oder Elektrizität sich sehr verschieden verhalten können. An den Elektroden treten immer Erscheinungen auf, die mit chemischer Aktion in Verbindung stehen.

In der Tat hat sich ja auch die Methode der Leitfähigkeitsbestimmungen so ausgebildet, daß verschiedene Vorsichtsmaßregeln dabei zu beachten sind, wenn gleiche Werte erhalten werden sollen. Dahin gehört das Platinieren der Platinelektroden (Bleilösungszusatz), sowie die möglichst kurze Versuchsdauer bei der Widerstandsmessung. Die auf Erscheinung der Polarisation an den Elektroden zurückgeführten Erscheinungen sind immer Folge chemischer Zerlegung.

So stehen auch die Vorsichtsmaßregeln, die für die genaue Abscheidung reinen Kupfers bei der elektrolytischen Bestimmung notwendig sind, in engem Zusammenhang mit der Wirkung der Kupferlösung auf metallisches Kupfer. Bei den Überführungsbestimmungen dagegen soll die Kupferlösung gegen Kupfer keine Wirkung besitzen und sich ohne die sonst nötigen Vorsichtsmaßregeln doch reines Kupfer abscheiden können.

75. Die Abweichungen der Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz (natürliche und scheinbare Abweichungen), die so vielfach Gegenstand der Untersuchung waren, sind auch in einer neueren Arbeit von Biltz[1]) untersucht. An Stelle einer genauen Bestimmung der Massen, um die es sich handelt, ist aber einfach eine Erklärung der Abweichungen durch die Berechnung des Grades der eingetretenen Hydratation der Ionen gegeben, obwohl die Abhängigkeit dieser scheinbaren Abweichungen als von der Natur der Kationen und Anionen beeinflußt erkannt wird. Die Massen von Anion und Kation dagegen werden einer genauen Bestimmung nicht gewürdigt. Solange Untersuchungen über Massenwirkung ohne Bestimmung aller Massen ausgeführt werden, wird man daher niemals

[1]) Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze. Ztschr. physik. Ch. 40, 185 (1902).

klare Vorstellungen über die wirksamen Massenteile erhalten können.

Es ließen sich noch eine ganze Reihe scheinbar normaler Erscheinungen anführen, die alle später gebührend noch berücksichtigt werden, so z. B. das eigenartige Verhalten der Metalle, Oxyde zu ihren „Neutralsalzlösungen", die verschiedene Zusammensetzung von Niederschlägen bei größeren oder geringeren Konzentrationen usw.

76. Ich habe schon darauf hingewiesen[1]), daß alle theoretischen Betrachtungen für und wider eine neue Theorie nur zu einem tatsächlichen Erfolge führen können über die Berechtigung derselben, wenn nicht auf beiden Seiten eine falsche gleiche Voraussetzung die Basis der Betrachtungen bildet, und so ist es wohl recht nützlich, einige derartige nicht unwichtige Auseinandersetzungen näher zu betrachten.

In der Arbeit von Pupin[2]), auf welche ich durch das ebenso kurz wie kräftig in der Form gehaltene Referat von W. Ostwald aufmerksam gemacht wurde, wird auch näher auf die freie Energie der Salzlösungen eingegangen, sowie anschließend die innere Konstitution der Salzlösungen einer näheren Untersuchung gewürdigt. Die Formulierungen, welche den Ableitungen zugrunde liegen, leiten sich alle von der Formel der freien Energie einer Gesamtlösung ab.

[XXIII] $$F = (w + s)\,Fh$$ (Helmholtz),

worin für s die Gewichtsmenge des gelösten Salzes, für w die des Lösungsmittels angenommen ist, und Fh die äußere Arbeit bedeutet, die bei der Bildung der Gewichtseinheit der Lösung verwendet wurde. Somit entspricht s und w nur einer bisher angenommenen, nicht bestimmten Größe, da von der Gesamtmenge des zu lösenden Salzes ein Teil infolge der Zersetzung nicht mit in die Lösung eintrat und gleichzeitig Anion und Kation nicht im Gelösten in der Äquivalenz verhanden sind, wie im festen Neutralsalze, beim Verdünnen aber diese Zersetzung eine weitere Änderung, wiederum nicht entsprechend der Annahme in den Voraussetzungen, veranlaßt.

---

[1]) Abschnitt 28.

[2]) Pupin, M-, der osmotische Druck und seine Beziehung zur freien Energie. Berlin, Gustav Schade (1889).

Auch Pupin berücksichtigt ferner bei allen späteren Formulierungen nicht, daß bei den weiteren Verdünnungen einer Salzlösung dieser gelöste Teil an Salzbestandteilen eine weitere chemische Dissoziation erleidet und wiederum ein anderes Quantitätsverhältnis der Komponenten zu Wasser sich bildet, so daß bei einer „Lösung" von z. B. Kupfersulfat, das vor der Verdünnung vorhandene Verhältnis $SO_3 > CuO$ nach der Verdünnung beträchtlich noch weiter gewachsen ist.

Was nun die Einwendungen von Ostwald zu der Arbeit von Pupin anbetrifft, so bestehen dieselben keineswegs darin, daß auf diese Gehaltsänderungen und die den angenommenen Gewichtsmengen nicht entsprechenden Werte *s* und *w* hingewiesen wird, sondern darin, daß die Pupinschen Entwicklungen durch die experimentelle Bestätigung der Diffusionstheorie widerlegt seien. Damit gewinnt die Kritik von Ostwald eine besondere Bedeutung insofern, als diese Diffusionstheorie eben auf derselben Basis sich aufbaut, d. h. derselben Voraussetzung, der sich Pupin in seinen Beweisführungen bedient, nämlich 1. Vollkommener Übergang des Neutralsalzes beim Lösen in die Lösung, 2. Unveränderlichkeit des Verhältnisses der Komponenten des Neutralsalzes in Lösung bei der Verdünnung solcher Lösung, also auch bei der sogenannten Diffusion.

Diese Voraussetzungen sind aber nicht zutreffend, die Werte *s* und *w* sind nicht durch genaue gewichtsanalytische Bestimmungen erwiesen, sondern angenommen. Die Ergebnisse solcher notwendig auszuführenden Bestimmungen werden dann auch zugleich die Antwort auf die Frage geben, welche sich Pupin notwendig aufdrängen mußte: „Wie kommt es, daß der osmotische Druck bei stark verdünnten Salzlösungen denselben Gesetzen Folge leistet, wie der Druck vollkommener Gase" — denn diese Fragestellung steht in engster Beziehung zu der veränderten Zusammensetzung der Lösungen, die bisher als Neutralsalzlösungen angesprochen wurden und mit denen gerechnet worden ist.

Die Arbeit von Pupin bleibt daher auch insofern interessant, als sich bei dieser deutlich verfolgen läßt, wie ein gemeinsamer Fehler in der Bewertung der Konzentrationszeichen

der Formulierungen sich durch eine ganze Reihe von Entwicklungsphasen hindurchzieht und so notwendig zu der oben gestellten Frage am Schlusse seiner Abhandlung (S. 41) führen mußte.

77. Die Diskussion zwischen Arrhenius und Plank. Nachdem Arrhenius in der Entgegnung an Planck[1]) zuerst die Priorität der Vaterschaft der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation verteidigt, wendet er sich gegen die Formulierung

[XXIV] $$U = n\,u + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots .$$

von Planck, indem er dieselbe nicht für stichhaltig erklärt. Die Gründe, die Arrhenius dagegen anführt, findet er in der Bewertung der erhaltenen Verdünnungswärmen bei weiterer Verdünnung von Salzlösungen, und zwar soll z. B. der für Kupfersulfat angegebene Wert von 1 Mol. $CuSO_4$ in 100 Mol. H_2O bei der Verdünnung auf zusammen 200 Mol. gleich $\pm$ 75 Kal. Verdünnungswärme betragen (nach Thomsen).

Nun ist die Gleichung von Planck insofern falsch, als sie eine Benutzung der Experimentalwerte nicht erlaubt, weil niemals die Energie U einer aus n Mol. H_2O mit n_1 Mol. gelösten Salzes des Körpers K usw. angenommen werden kann, da bei allen experimentellen Bestimmungen eben diese vorausgesetzten molekularen Mengen gar nicht zur Anwendung gelangen, sondern nur ein Teil derselben, und dazu in einem variierenden Verhältnis der Komponenten SO_3 und CuO. Auf der anderen Seite ist aber auch die von Arrhenius angeführte Verdünnungswärme auf Grund einer gleichen unrichtigen Annahme von Thomsen berechnet, denn der für Kupfersulfat z. B. berechnete Wert entspricht nicht einer in Lösung befindlichen Menge mit äquivalenten Mengen an Salzbestandteilen (CuO und SO_3).

Bereits vor der Verdünnung der Lösungen war ein Äquivalentverhältnis $SO_3 > CuO$ vorhanden, das sich bei jeder Verdünnung weiter, und zwar zunehmend, ändert. Wir sehen also, daß jede Bewertung der Experimentalergebnisse in falsche Bahnen gedrängt wird und gedrängt werden muß, sobald nicht

[1]) Ztschr. physik. Chem. 9, 330 (1892).

mit den physikalischen Bestimmungen eine ausgiebige und genaue Benutzung der quantitativen Bestimmungsmethoden Hand in Hand geht. Die Grundlage für die Berechnungen der Dissoziationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad bilden die Leitfähigkeitsbestimmungen, für welche Arrhenius folgende Werte angibt, ausgehend von einer $^1/_2\,CuSO_4$-Lösung.

Gehalt	μ_{18}	μ_{52}	μ_{35}
0,5	288	482	198
0,1	424	709	198
0,01	675	1194	226
0,001	950	1766	256
$(1:\infty)$	1080	2018	256.

Nun sind aber sowohl die Versuchslösung, welche als Ausgangspunkt diente, sowie die Verdünnungsformen sämtlich anders zusammengesetzt, so daß die unter „Gehalt" angegebenen Zahlenwerte gar nicht möglich sind. Die Ausgangslösung sowohl hat ein Komponentenverhältnis $SO_3 > CuO$, und diese Ungleichung wächst mit jeder Verdünnungsform, so daß einerseits die Wirkung der Verdünnung, durch die Massenzunahme an Lösungsmittel, eine Erhöhung des Leitungswiderstandes bedingt, andererseits aber die Zunahme des Ungleichheitsverhältnisses $SO_3 > CuO$ wiederum eine Erhöhung der Leitfähigkeit im Gefolge hat — gegenüber der aus der Berechnung sonst sich ergebenden Leitfähigkeitsänderung, wenn keine Änderung in den Massen CuO und SO_3 eintreten würde. Die unter „Gehalt" angegebenen Werte sind also stets durch drei, nach den Analysen zu bestimmende Werte an CuO, SO_3 und H_2O zu ersetzen, die niemals einen Molekulargehalt an Neutralsalz ergeben, dann wird aber auch die aus den Beziehungen zur Leitfähigkeit abgeleitete Berechnung hinfällig.

Auch die, in gleichem Sinne lehrreichen, über das Verdünnungsgesetz angestellten Betrachtungen und die daraus entwickelten Folgerungen sollen bei den zu besprechenden Beziehungen zwischen Verdünnung und molekularen Leitfähigkeiten eingehendere Beachtung finden, und es wird dann verständlich werden, in welchem Zusammenhange die

Formulierungen von Ostwald, Rudolphi, van't Hoff, sowie die eigenartige Abhängigkeit der ermittelten Beziehung von F. Kohlrausch, mit den tatsächlich vorhandenen Massen in Lösung stehen werden.

Bereits jetzt ist schon leicht zu ersehen, daß die, nach den Formulierungen von Rudolphi als bekannt angenommenen Größen als Konzentrationszeichen im Gelösten tatsächlich nicht enthalten sind.

Da also diese Größen sich anders zusammensetzen, außerdem aber, während der als reine Verdünnungen aufgefaßten Zustandsänderungen, sich in den Massen der Komponenten ungleich ändern, so ist der Wert der Formulierungen hiernach jetzt schon zu beurteilen.

78. Eine weitere interessante Diskussion hat sich zwischen Arrhenius und Noyes[1]) seiner Zeit über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziationsgröße entwickelt. Wir sehen hier wieder ein weiteres interessantes Beispiel, wie das hartnäckige Festhalten an einer liebgewonnenen Idee immer über die wahre Ursache der erhaltenen Ergebnisse hinwegleitet. Arrhenius wendet sich gegen die Schlußfolgerungen von Noyes, daß die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissoziationsgrades von stark dissoziierten Elektrolyten vollkommen unzulässig sind, während wiederum mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen bei Löslichkeitsversuchen der Dissoziationsgrad sehr genau bestimmt werden könne.

Arrhenius sagt hierzu ganz richtig:

„Alle Berechnungen in der elektrolytischen Dissoziationstheorie beruhen auf der Annahme, daß die Leitfähigkeit ein richtiges Maß (außer bei größeren Konzentrationen) für den Dissoziationsgrad ergibt."

Mit der Berechtigung zu dieser Annahme steht und fällt natürlich auch die ganze Theorie.

Weiter sagt dann Arrhenius:

„Herr Noyes wird auch konsequenterweise zu dem Schlusse geführt, daß Wasser merklich an der Elektrolyse einer Salzlösung teilnimmt (a. a. O. S. 614), was nicht nur mit

[1]) Ztschr. phys. Chem. 11, 391 (1893).

der Erfahrung[1]), sondern auch mit der Grundhypothese der elektrolytischen Dissoziation in schroffem Widerspruch steht."

Aus seinen Bestimmungen und der Prüfung der Zahlenwerte nach Noyes folgert nun Arrhenius, „daß das Massenwirkungsgesetz für stark dissoziierte Elektrolyte nicht giltig sein könne, indem die Annahme desselben zu unauflöslichen Widersprüchen führt. Warum die stark dissoziierten Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht folgen, ist eine höchst interessante Frage, und auch diejenige, welche in der elektrolytischen Dissoziationstheorie meist auf der Tagesordnung steht."

Soweit Arrhenius. Was dieser Diskussion eine besondere Bedeutung verleiht, ist der Hinweis auf die Hittorfschen Bestimmungen und auf die Beziehungen zum Massenwirkungsgesetz.

In dieser Diskussion wird die Notwendigkeit einer genauen Prüfung der Gehaltsverhältnisse bezw. Massenverhältnisse im Versuchsmaterial so hart gestreift, daß man das Betreten dieses naheliegenden Weges, die genaue Analyse der Lösungen, jeden Augenblick zu gewärtigen glaubt. Trotzdem bleibt auf beiden Seiten dieser so wichtige Schritt, die gewichtsanalytische Untersuchung, aus. Auch hier sehen wir also, bei einer gleich falschen Voraussetzung über die Zusammensetzung, auf beiden Seiten einen ergebnislosen, aber für alle zukünftige Forschung hoffentlich lehrreichen Streit.

Die Folgerung von Noyes, die Arrhenius anführt, ist insofern vollkommen richtig, als tatsächlich das Wasser bei der Elektrolyse beteiligt ist, da ja niemals Neutralsalzlösungen, sondern stets Lösungsphasen vorliegen, die nach einem bestimmt herausgebildeten Gleichgewichtszustand, an dem das Wasser stark beteiligt ist, die Versuchslösungen bilden. Sobald daher eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes eintritt, wie dies durch eine Beeinflussung der Aviditäten von Basis, Säure und Wasser zueinander in solchen Lösungsphasen mittels einer zugeführten Energieform, wie Wärme oder Elektrizität tatsächlich auch ge-

[1]) Hittorfs Versuche Pogg. Ann. 103, 18, (1858).

schieht, kommt dies veränderte Aviditätsverhältnis zum Ausdrucke, indem ein weiterer neuer Gleichgewichtszustand bei Gegenwart von Elektroden (ohne oder bei Stromdurchgang) stets eintritt.

Über die hierher gehörenden Versuche mit gleichwertigen Wirkungen der Energieformen von Wärme und Elektrizität werde ich noch berichten. Sie stehen in engem Zusammenhang mit der aus Kupfersulfat und metallischem Kupfer durch Wärme erzeugbaren Thermoelektrizität bei Gegenwart von Wasser.

Den Hinweis auf die Hittorfschen Bestimmungen werde ich noch genügend beleuchten. Auch Hrn. Arrhenius wird bekannt sein, daß die Gehaltsbestimmungen von Hittorf und den späteren Nachprüfern Bein, Hopfgartner, Metelka stets einseitige[1]) sind, und daß die als abgeschiedenes reines Kupfer angegebenen und in den Berechnungen wichtigen Zahlenwerte aus den Bestimmungen des Silbers eines eingeschalteten Voltmeters abgeleitet sind. Auf die Unzulässigkeit dieser Art von Gehaltsbestimmungen[1]) werde ich bei den Beziehungen der elektrischen Energie zu den Salzlösungen ausführlich zu sprechen kommen, wenn die tatsächlich in Frage kommenden Gehalte vor und nach der Elektrolyse mit den bisher indirekt berechneten in Vergleich gezogen werden, wie letzteres bei der Berechnung der Überführungsverhältnisse stattfand. Ich schicke schon hier voraus, daß die mit der Wage kontrollierbaren Vorgänge bei der Elektrolyse wäßriger Salzlösungen mit den Erklärungen und Folgerungen von G. Platner[2]) in vollem Einklange stehen, wenn die statt der angenommenen „Konzentrationen“ wirklich vorhandenen Komponentenmengen in den Versuchslösungen in Betracht dabei gezogen werden.

79. Auf die nicht weniger wichtigen, interessanten Aus-

---

[1]) Die einzige Doppelbestimmung von KCl habe ich schon erwähnt, siehe Abschnitt 44.

[2]) G. Platner, Mechanik der Atome. M. Krayn, Berlin 1901. Auf die daselbst niedergelegten Betrachtungen mit der ganz richtigen Betonung des chemischen Einflusses werde ich noch mehrfach zurückkommen.

einandersetzungen über den osmotischen Druck von van't Hoff, Lothar Meyer, Dieterici werde ich Gelegenheit haben, bei der Mitteilung der Versuchsergebnisse über Diffusion und Osmose, den Beziehungen zwischen Versuchsanordnungen, Verlauf der Versuche und beobachteten Gehaltsverschiebungen genügend zurückzukommen.

Bevor ich die in Aussicht stehenden vergleichenden Untersuchungen über die Vorgänge der Diffusion und Osmose mitteile, möchte ich hier schon anschließend an die engen Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Dissoziation nach Arrhenius, auf eine andere, ebenso wichtige Beziehung näher eingehen. Arrhenius[1]) weist mit vollem Rechte darauf hin, daß die beiden Werte i und a, für welche der Zusammenhang bestehen soll:

[XXV] $$i = 1 + (k - 1)\,a$$

die Grundlage der gesamten neueren Theorien van 't Hoff-Arrhenius bilden.

Über den angenommenen Wert dieser beiden Zeichen und der daraus resultierenden Beziehungen gegenüber den experimentellen Ergebnissen, sich schon jetzt Rechenschaft zu geben, dürfte daher nicht ganz zwecklos sein, soweit wenigstens Neutralsalze in Betracht kommen.

Der Aktivitätskoëffizient a bildet nach Arrhenius das Verhältnis zwischen der Anzahl aktiver und der Summe der aktiven und inaktiven Moleküle. Für Lösungen mittlerer Konzentration soll er nun dem Verhältnis zwischen den als tatsächlich angenommenen molekularen Leitungsvermögen der Lösung und dem oberen Grenzwerte, dem dieses Leitungsvermögen bei zunehmender Verdünnung sich nähert, gleichgesetzt werden können.

Aus dieser Kenntnis des Wertes a wäre somit ferner der Wert bestimmt, welcher das Verhältnis ausdrückt zwischen dem tatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und dem osmotischen Drucke, den der Körper ausüben würde, wenn er aus nicht dissoziierten Molekülen

---

[1]) m die Zahl der aktiven, n die der inaktiven Moleküle.

bestünde, und dieser Wert ist der von van't Hoff eingeführte Wert i.

Nun sind aber die molekularen Mengen (oder Bruchteile davon) gar nicht in den Versuchslösungen vorhanden, es ist demnach unstatthaft, den Wert a nach Arrhenius dem oben angegebenen Verhältnis gleichzusetzen, da sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen keine molekularen Leitungsvermögen ableiten lassen. Es ist doch klar, daß, wenn $m + n$ [1]) den wirklichen Verhältnissen sich nicht anpassen lassen, ebensowenig dann

[XXVI] $$a = \frac{n}{m + n}$$

in Zahlenwerten der Beobachtung ausgedrückt werden kann, und daher auch der schon erwähnte Ausdruck $i = 1 + (k - 1)\,a$, abgeleitet aus

[XXVII] $$i = \frac{m + k\,n}{m + n}$$

sich rechnerisch in den bisherigen Versuchsergebnissen nicht ohne weiteres verwerten läßt. Auch mit der Einführung von i und a zur Verwertung der Versuchsergebnisse und beobachteten Unstimmigkeiten sind wiederum zwei mit Fehlern behaftete Größen eingeführt worden.

Alle diese theoretischen Betrachtungen für und wider die formulierten Beziehungen leiden unter dem einen Fehler, daß sie, mit geringen Ausnahmen, sich auf der Basis aufbauen, daß die Neutralsalze mit ihrem Gesamtgehalt in das Gelöste verlegt werden. Mit der Benutzung des Ausdruckes „Neutralsalzlösung" hat zugleich der Fehler in den ganzen Gedankengang des Einzelnen Einzug gehalten. Man hat diskutiert über einen als Realität betrachteten Wert —| die Salzlösung — die, wenn auch oft nur zu einem kleinen Teile zersetzt — nicht als solche in die Diskussion aufgenommen werden durfte, und gerade das Fehlen eines Teils verursachte die veränderten Kräftewirkungen, die sich als eine Kette fortlaufender Gleichgewichtsänderungen zusammenfassen lassen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. I, S. 638 (1887).

Wenn wir hier ganz davon absehen, daß die neueren Betrachtungen über die Natur der Salzlösungen und die Erklärungen ihrer eigenartigen physikalischen Eigenschaftsänderungen zu unauflöslichen Widersprüchen mit den thermodynamischen Forderungen geführt haben, so hat es doch auch nicht an Gegnern gefehlt, die, bis in die 50er Jahre zurückdatierend, auf die Versuchsmaterialien selbst hingewiesen, die nicht in der gesonderten Reinheit, — wie man damals annahm, — herstellbar, auch nicht erlaubten, die Konzentrationen, entsprechend den genauen Äquivalenzen von Basis zu Säure, bei den Betrachtungen zugrunde zu legen. Daß die Ursache dieser Schwierigkeit der Herstellung, wie man damals annahm, nicht erkannt war, bleibt hier nebensächlich.[1]) Notwendig wäre aber doch gewesen, die Einwände der Gegner nach dieser Richtung hin durch genaue Bestimmungen zu entkräften. Es hätte sich dann gezeigt, daß selbst vollkommen reine neutrale Salze in der Lösung dann stets ein mehr oder weniger abweichendes Verhalten in bezug auf die beanspruchte Neutralität zeigten.

Daß daher dieser Art von Gegnern ein großes Unrecht geschehen, wenn dieselben — durch die Anführung eines belehrenden Wortes des Wagner im Faust an den Schüler — mit Leuten in eine Klasse versetzt wurden, die Goethe so trefflich charakterisiert, das nebenbei.[2]) Jedenfalls waren jene Männer auf Grund ihrer reichen Erfahrungen am Laboratoriumstisch dazu vollauf berechtigt, und alle Untersuchungen in dieser Richtung bestätigen nur diese Berechtigung der Vorsicht.

80. Für alle theoretischen Erörterungen über die Natur der Salzlösungen, soweit diesen Experimentalzahlen aus Untersuchungen zugrunde liegen, sind zwei Annahmen mitbedingend geworden, die einen ganz wesentlichen Einfluß auf die berechneten Eigenschaftswerte ausgeübt haben.

Erstens die Annahme, daß der Gehalt einer Salzlösung gegeben, wenn durch Analyse der Gehalt eines Komponenten bestimmt worden sei, und ferner die Annahme, daß bei

[1]) Siehe auch Kohlrausch „... die meistens etwas saure Kupferlösung". Prakt. Physik, S. 377.

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 34, 145 (1903).

größeren Verdünnungen die Analyse überhaupt versage und keine genügende Genauigkeit besitze.

So sagt W. Ostwald bei der Besprechung der Überführungszahlen wörtlich:

„Ebenso wie den Kupfergehalt hätte man den Schwefelsäuregehalt an einer Elektrode bestimmen können. Man hat, wie man hieraus ersieht, zur Feststellung der Konzentrationsänderung an den Elektroden im allgemeinsten Falle vier Wege, nämlich die Analyse in bezug auf das Kation oder das Anion (im vorliegenden Falle auf Kupfer oder auf Schwefelsäure) an der Kathode oder an der Anode, wobei man darauf Rücksicht zu nehmen hat, was aus den Ionen des zersetzten Elektrolyts geworden ist.“ Selbstverständlich bauen sich die ganzen Experimentalergebnisse von Hittorf auf dieser gleichen Anschauung auf.

Auch Meyerhoffer gibt diesem Standpunkt Ausdruck in einer neuesten Arbeit (Über tetragone Doppelsalze)[1]).

„.... Die Konzentration des vierten Elements der Radikale ergibt sich eben aus der Bedingung der Neutralität, die verlangt, daß die Summe der Metalläquivalente gleich der der Säureäquivalente ist.“

Eine ähnliche Anschauung ist für die Gehaltsbestimmung der Eisenchloridlösungen gegeben (ich glaube von Ostwald), deren notorische Zersetzung längst bekannt ist.

Der von mir erwähnte zweite Punkt, die bei größeren Verdünnungen versagende Analyse bedarf noch einiger Betrachtungen. Auf welche Weise werden dann sehr geringe Mengen eines Stoffes trotzdem noch bestimmbar gemacht und die betreffenden Methoden bis heute benutzt?

Warum hat man nicht diese Grenzen wenigstens festgestellt und sich einfach mit der Unterlassung der Bestimmungen begnügt? Gerade bei der Bestimmung der Komponentenverhältnisse in verdünnten Lösungen kommt der Analyse der Vorteil zu gute, daß die Mengen an Komponenten in ungleichen Massen mit der Verdünnung sich verringern, so daß bei der Konzentration solcher Lösungen bis zur brauchbaren Form für die Analyse die Zahlendiffe-

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 34, 195 (1903).

renzen der bestimmten Komponenten sich vergrößern. Wie wenig die Bestimmungen, die man versucht, um mit Hilfe z. B. der Leitfähigkeitsmessungen den Gehalt an Gelöstem in verdünnten Lösungen zu bestimmen, der Wirklichkeit entsprechen, werden die späteren Untersuchungen derartiger Bestimmungen (wie z. B. von Holleman) zeigen.

81. Die Stellungnahme von Nernst zu den Neutralisationskurven auf Grund fortlaufender Leitfähigkeitsbestimmungen, worüber Küster berichtete[1]), ist eine vollkommen gerechtfertigte und die angeregte Diskussion war mir daher besonders wertvoll. Es ergab sich denn auch, daß es sich hier mehr um Näherungswerte handelte, denen ebenso wie den Gehaltsbestimmungen aus dem Volumgewicht oder mittels titrimetrischer Methoden auch für die Zukunft ein Wert — immerhin aber ein bedingter wie bei den Titrationen — zukommt. Während nach den Neutralisationskurven von Küster zum Teil eine außerordentliche Regelmäßigkeit sich zeigt, d. h. der Knickpunkt der Curven des Maximalwiderstandes mit der Neutralisationslinie zusammenfällt, betonte Nernst mit vollem Rechte, daß der Umschlag in den Änderungen des Leitungsvermögens durchaus nicht so scharf und mit solcher Regelmäßigkeit verlaufe. Die Ursache dieser scheinbaren Unregelmäßigkeit im Verlaufe der Neutralisation der Säuren und Basen ließ Nernst allerdings unbeantwortet, legte aber doch Gewicht darauf zu betonen, daß hier noch etwas vor sich gehe, was sich unserer Kenntnis entziehe.[2])

Nach meinen Bestimmungen und den Beobachtungen über das Verhalten der Salze zu Wasser und dem Verhalten der salzbildenden Komponenten zu einander bei Gegenwart von Wasser muß in voller Übereinstimmung mit Nernsts Einwand ein derartiger, scheinbar unregelmäßiger Verlauf der Eigenschaftsänderungen im Gelösten stattfinden, wenn Basen mit Säuren neutralisiert werden, da bei der Bestimmung der Maximalwiderstandsgröße der Stromleitung eine Reihe Faktoren beeinflussend mitwirken, ebenso, wie derartige

[1]) Versamml. deutsch. Nat. u. Ärzte, Breslau 1904.

[2]) Diese äußerst wichtige Bemerkung fehlt im offiziellen Berichte.

gleiche Unregelmäßigkeiten bei der Bestimmung der Neutralisationswärmen sich bemerkbar machen müssen und bei genauen Bestimmungen auch festgestellt sind. Auch hier bestimmen mehrere Faktoren den kalorischen Effekt, der aber nicht mit den aus den Gehalten berechneten Größen der Neutralisationswärmen übereinstimmt.[1]) In den Voraussetzungen bei allen kalorimetrischen Bestimmungen sind eben Quantitätsverhältnisse und Mengen an Komponenten zugrunde gelegt, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Die sogenannte Neutralisation von Säuren mit Basen verläuft eben nicht in dem Sinne quantitativ, daß die Gesamtmenge zu Neutralsalz sich umbildet in wäßrigen Lösungen. Wenn das Neutralsalz selbst von Wasser chemisch dissoziiert wird, so ist klar, daß bei der versuchten Neutralisation die zersetzende Wirkung des Wassers gleichzeitig nebenher läuft, und am deutlichsten wird der dissoziierende Einfluß des Wassers dann sichtbar sein, wenn gewissermaßen die Aviditäten von Basis und Säure sich gegenseitig am meisten gesättigt haben, d. h. in den Mengen auf einander zur Einwirkung gebracht sind, in welchen sie im festen Neutralsalzäquivalent enthalten sind. In dem Maße, als das Wasser eine größere Avidität zur Basis oder zur Säure besitzt, wird ein kleiner Teil fester Phase von saurem oder basischem Salz entstehen, so daß der ideale Neutralisationspunkt dann auch nie erreicht werden kann. Wird durch weiteren Zusatz des einen Komponenten — wenn auch nur in sehr geringer Menge — der angenommene Punkt überschritten, so muß auch ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen fester und flüssiger Phase sich herausbilden, so daß auch die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Leitfähigkeit, nicht proportional, sondern in einem anderen Verhältnis sich ändert, als das nach der Menge des Zusatzes vorauszusehen wäre.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die unter der Annahme von Küster konstruierten Kurven selbstverständlich eine deutliche Änderung erleiden müssen, wenn die Titra-

[1]) Bei der Beziehung zwischen chemischem und elektrochemischem Äquivalent werden wir gleichfalls auf die Ursache dieser Unterschiede näher einzugehen haben.

tionen bezw. die Einwirkung von Basen auf Säuren in wäßrigen Lösungen mit verschiedenen Verdünnungsgraden zur Ausführung gelangen, da das Verhältnis $\frac{\text{Basis}}{\text{Säure}}$ im Gelösten dann ein anderes wird, mit anderen Worten: Unter dem Einfluß der Masse des Lösungsmittels, bei deren Gegenwart Basis mit Säure neutralisiert werden soll, verschiebt sich der Punkt des Maximalwiderstandes — der bisher als der Neutralisationspunkt bezeichnet wurde, mit demselben aber nicht identisch sein kann. Eine Betrachtung der Molekularverhältnisse aus den Verdünnungsserien Tabelle XIII und XIV läßt dies ja schon deutlich erkennen, daß von einem wirklichen Neutralisationspunkte keine Rede sein kann, sondern nur von einem beobachteten Minimum oder Maximum einer Eigenschaftsbestimmung eines Gleichgewichtsverhältnisses. In voller Übereinstimmung mit derartigen Beobachtungen stehen ja auch die Vergleichswerte, welche bei der Bestimmung (!) der Neutralisationswärmen bei verschieden großen Verdünnungen sich ergeben haben und ergeben mußten.[1]) Auch die schon (Abschnitt 62) angeführten Titrationen des Cu in verdünnten Lösungen zeigen ja ein gleiches Resultat.

82. Es ist W. Ostwald wohl nicht so ohne weiteres aus der Feder geflossen, sondern eine gewisse Absicht damit verbunden, wenn derselbe in seinem schönen Werke „Elektrochemie“ den wertvollen Ausspruch anführt: „Wer kein guter Physiker ist, der ist auch kein guter Chemiker“. Das eine angenommen, daß durch diese Wiedergabe die Aufmerksamkeit auf den physikalischen Teil chemischer Untersuchungen mehr gelenkt werde (d. h. z. B. auf die Beziehungen von Masse zu Eigenschaft und die in Betracht kommenden benutzten Energieformen usw.), habe ich zu dem Ausspruche selbst noch an etwas zu erinnern, da ich bei der Bewertung der Originalzahlen in den physikalisch-chemischen Untersuchungen tausendfach darauf hingedrängt wurde.

Da sämtliche analytische und synthetische chemische Ar-

---

[1]) Nach Arrhenius wäre die Neutralisationswärme nur als die Aktivitätswärme des Wassers aufzufassen.

beiten doch auch einem Unterabteil der physikalischen Wissenschaft selbst zugehören — der Physik der Materie —, so ist der erwähnte berechtigte Ausspruch von Bunsen auch unter der für ihn ganz selbstverständlichen Annahme getan, daß bei allen chemisch-physikalischen Untersuchungen auch dem chemischen Teile der Arbeit alle Sorgfalt gewidmet werde. Dafür bietet das Lebenswerk von Bunsen selbst ein leuchtendes Beispiel, denn nicht nur nutzte er alle vorhandenen chemischen Hilfsmittel aus, sondern schuf selbst, wo sie ihm versagten und im Stich ließen, neue analytische Methoden, von denen wir jetzt noch Nutzen ziehen. In diesem Sinne mögen daher die nochmals angeführten Worte auch zu verstehen sein und recht weitgehende Beherzigung finden.

Bei der Zunahme der Verfeinerung physikalisch-chemischer Methoden hätte die Notwendigkeit genauer analytischer Bestimmungen eigentlich ganz selbstverständlich sein müssen, da für jede Untersuchung eine gewisse gegenseitige Genauigkeit in allen Teilen derselben selbstverständlich ist. Dies hätte dann, wenn wir die große Zahl beteiligter Arbeitskräfte in Betracht ziehen, vielleicht sogar dahin geführt, auch den analytischen Methoden von Fall zu Fall eine gesteigerte Aufmerksamkeit zuzuwenden, so daß diese Methoden, ebenso wie die so schön bis jetzt ausgebildeten physikalischen Methoden, nur Vorteil davon ziehen konnten. Bunsen war ja auch hier nach beiden Richtungen hin vorbildlich.

Warum dies nicht geschehen und den analytischen Bestimmungsmethoden eine so große Vernachlässigung zu teil wurde, das wird aus der ganzen Art der Behandlung der Beweisführungen ersichtlich.

83. Eine eigentümliche Wahrnehmung drängt sich nämlich beim Studium aller Untersuchungen über Eigenschaftsbestimmungen an Salzlösungen dem Leser auf, d. i. das methodische Anpassungsvermögen an alle erhaltenen Unstimmigkeiten, für welche schnell im einem oder anderen Sinne eine Erklärung geschaffen wird, die aber niemals das Konzentrationszeichen tangieren darf.

Während man sonst gewohnt war, sobald das Experiment Zahlenwerte lieferte, die nicht der Theorie entsprachen, die

Theorie für fehlerhaft zu erklären, sind die bei physikalisch-chemischen Untersuchungen auftretenden Unstimmigkeiten sogar mit als Beweismaterial herangezogen und das Auftreten derselben Unstimmigkeiten bei den Bestimmungen nach verschiedener Richtung hin als ganz besonders bestätigend für die zu beweisende Hypothese oder Theorie betrachtet worden. Auf Grund dieser Unstimmigkeiten hat man Feinheiten innerhalb des Gelösten zu entdecken geglaubt, die sehr geistreich erdacht, allerdings alles erklären, wenn eine Abweichung der Versuchszahlen von dem zu Beweisenden, Berechneten — beobachtet wird. Dahin gehören die verschiedenen Formen der Kondensationen im Gelösten als Hydratationen, deren Größe sogar bestimmt wurde, Kondensationen von Ionen (Ba) und die neben den freien Ionen wiederum geschlossenen Molekularkomplexe usw.

84. Mit Recht hat W. Ostwald angeführt: „Realitäten, aufweisbare und meßbare Größen, miteinander in Beziehung setzen, so daß, wenn die einen gegeben, die andern gefolgert werden können, das ist die Aufgabe der Wissenschaft, und sie kann nicht durch Unterlegung irgend eines hypothetischen Bildes, sondern durch den Nachweis gegenseitiger Abhängigkeitsbeziehungen meßbarer Größen gelöst werden.“[1]) Nun bietet aber gerade die so vernachlässigte quantitative chemische Analyse die besten unserer Hilfsmittel, mit denen eine recht große Zahl solcher Realitäten in bezug auf die Zusammensetzung der untersuchten Salzlösungen gefunden werden kann. Auf Grund der so ermittelten Gewichte jener Lösungsteile lassen sich dann recht einfache Erklärungen über die gegenseitige Abhängigkeit von Eigenschaften der Lösungsphasen und Komponentenmengen geben. Auch die vermeintlichen Unstimmigkeiten zeigen sich dann nicht als solche, und die Werte lassen sich den erhaltenen Beziehungsverhältnissen zwanglos einfügen.

Auf dem Standpunkte von Renan stehend, daß alle Wissenschaft nur aus einer Ansammlung von Ungenauigkeiten besteht mit der Tendenz der langsamen Annäherung an die Wahrheit, meine ich es auch für erforder-

[1]) Versamml. deutsch. Naturforscher u. Ärzte. Lübeck 1895.

lich zu halten, alle gebotenen Hülfsmittel der Prüfung zur Anwendung gelangen zu lassen, soweit dies dem Einzelnen möglich ist.

Umsomehr ist dies aber erforderlich und zu verlangen, wenn es sich um die Erwerbung und Forderung der Anerkennung neuer Lehren, wie z. B. der elektrolytischen Dissoziationslehre handelt, welche so viele Gegensätze gezeitigt, dabei aber in der eigenen experimentellen Prüfung zu einer so großen Zahl von Unstimmigkeiten geführt hat.

85. Die zahlreichen Beobachtungen und die aus den Bestimmungen der Gehalte im „Gelösten" bei der Untersuchung von sogenannten Neutralsalzlösungen erhaltenen Werte zwingen zu nachstehenden Folgerungen.

I. Alle Neutralsalzlösungen sind flüssige Phasen eines heterogenen Gleichgewichtssystems, entstanden infolge der chemischen Einwirkung des Wassers, der dabei in Betracht kommenden Temperatur usw.

II. Der Begriff, der mit der Bezeichnung Neutralsalzlösung verbunden ist, nämlich der vollkommene Übergang des festen Neutralsalzes in die Lösung unter gleichzeitiger Beibehaltung des Komponentenverhältnisses der salzbildenden Bestandteile an Basis und Säure, entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

III. Molekulargehalte von Neutralsalzen in Lösung sind daher nicht berechenbar und anwendbar.

IV. Alle Formulierungen, welche molekulare Eigenschaften solcher Neutralsalze in Lösung ausdrücken sollen, enthalten einen Fehler in dem die Konzentration oder den Gehalt angebenden allgemeinen Zeichen, so daß dieser Fehler, von einer falschen Voraussetzung herrührend, schon bei Beginn der Bestimmungsarbeiten in diese eingetreten ist.

V. Die Lösungsphasen, als welche die Neutralsalzlösungen in Zukunft anzusehen und hiernach zu behandeln sind, erleiden entsprechend den allgemeinen, über Gleichgewichtszustände in Lösung bekannten Bedingungen stets eine weitere Änderung in dem Verhältnis von Basis zu Säure, wenn sie

a) einen weiteren Zusatz des Lösungsmittels erfahren (die verdünnten Lösungen);

b) durch Entziehen des Lösungsmittels zur Abscheidung der festen Phase gebracht werden, indem, beginnend mit der Kristallisation, das Verhältnis Basis zu Säure sich ändert im Gelösten (die gesättigten Lösungen);

c) wenn die „Lösungen" über die Temperatur der Herstellung erwärmt werden.

VI. Die Kristallisation nicht nur der basischen und sauren Salze, sondern auch der Neutralsalze aus Lösungen erfolgt stets und nur aus Lösungen, welche Basis und Säure nicht in dem Verhältnis der Äquivalenz enthalten wie in dem sich ausscheidenden Salz.

VII. Die als feste Phasen sich ausscheidenden Kristallisationen von Neutralsalz, basischen oder sauren Salzen, wasserfrei oder hydratiert, sind stets nach festen Verhältnissen zusammengesetzt. Die Lösungsphasen dagegen, aus denen sich dieselben abscheiden, zeigen stets Nichtäquivalenz und befinden sich in einem oft sehr labilem Zustande.

VIII. Die durch den Versuch beabsichtigte Neutralisation von Basen mit Säuren (und umgekehrt) verläuft niemals quantitativ, so daß die in irgend einer Weise erkennbar gemachten Grenzen, z. B. in Form einer Maximalabnahme einer Eigenschaft, niemals einem Neutralitätspunkt entsprechen oder diesen anzeigen.

IX. Da die Größe der Zersetzung durch Wasser von der Größe der Aviditäten der Basis zu Säure und dieser beiden zu Wasser abhängt, so unterscheiden sich die Wirkungen des Wassers bei allen Neutralsalzen nur in quantitativer Richtung. Die chemische Dissoziation ist also am geringsten, wo die Avidität der Basis zur Säure am größten ist, d. h. beim Chlornatrium. Auch beim Chlornatrium aber zeigen eine Anzahl von Unstimmigkeiten und Unregelmäßigkeiten (gegenüber den Berechnungen), daß auch hier die Einwirkung des Wassers vorhanden ist. Es würde ja auch recht widersinnig sein, wenn ein Neutralsalz und gerade dasjenige, dessen Komponenten die allergrößte Avidität zueinander besitzen, sich einer ganz gesetzmäßig zu verfolgenden

Kraftwirkung eines dritten Körpers ganz entziehen sollte und eine Ausnahmestellung einnehmen würde.

X. Die als feste Phasen sich ausscheidenden Verbindungen erleiden, sobald sie von der Lösungsphase, mit der sie im Gleichgewichtszustand sich befinden, getrennt werden, stets eine weitere Zersetzung, sobald sie mit dem Lösungsmittel selbst weiter in Berührung gebracht werden.

Diese Wirkungen sind ja längst bekannt, so daß diesen zufolge eine Menge Vorschriften bestehen, welche die Reingewinnung derartiger Abscheidungen bezwecken und die, gleichgültig, ob sie auf rein empirischem Wege gefunden, vollständig mit dem allgemeinen Verhalten des Wassers — das so vielfach als chemisch indifferente Verbindung behandelt worden ist — in Beziehung stehen. Über die weitergehende Zersetzung derartiger erster Zersetzungsprodukt habe ich bereits früher schon Mitteilung gemacht.[1]) Um nur ein Beispiel aus der analytischen Chemie anzuführen, sei an die Vorschrift erinnert, daß Bleisulfat gefällt, nicht mit reinem Wasser auszuwaschen ist ohne Gewichtsverlust, d. h. Zersetzung.

86. Der Begriff der Neutralsalzlösung, dessen Entstehung, Feststellung, Abgrenzung von sogenannten Ausnahmen, bedarf hier im Anschluß an die vorstehenden unter I—X angeführten Folgerungen einer genaueren Betrachtung.

Es ist von grundlegender Bedeutung für alle zukünftige Forschung, hier auf einem Untersuchungsgebiete, das so viele Jahre eine große Zahl Arbeiter beschäftigte, Klarheit darüber zu schaffen, inwieweit meine Folgerungen zu Recht bestehen und ob die Rolle, welche das Wasser als chemischer, aktiv wirkender Körper spielt, wirklich in dem Maße Berücksichtigung gefunden hat, wie es tatsächlich erforderlich ist.

Von der einfachen Lösung eines Metalls in einer verdünnten Säure an, bis zu den komplizierten Versuchsanordnungen der Elektrolysen ist, für die Erkenntnis der dabei statthabenden Vorgänge, die Klarstellung des benutzten Begriffs der Neutralsalzlösung mit bedingend.

Die Begriffe der elektrolytischen Lösungstension

[1]) Recueil des trav. chim. d. Pays-Bas, t. IV, p. 405 (1885).

der Metalle, die Diffusionskoëffizienten, das osmotische Äquivalent, das Überführungsverhältnis, um nur einige zu nennen, werden sofort eine andere Beleuchtung erhalten, sobald der Begriff der Neutralsalzlösung als falsch erkannt wird — einer Lösung, die in dem einen Fall entstehen in dem andern Falle eine Änderung oder Zersetzung erfahren sollte.

87. Alle meine Bestimmungen und Nachforschungen drängen dahin, die Kardinalfrage hier zu stellen:

Was berechtigt dazu, künstlich eine Teilung vorzunehmen zwischen Neutralsalzen, die durch Wasser eine chemische Zersetzung erleiden und solchen, bei denen dies nicht der Fall ist?

Diese Frage löst zugleich die zweite aus:

Wo und an welcher Stelle in den einzelnen Salzgruppen ist die Grenze festgelegt und mit welchem Rechte, durch welche erwiesene Beobachtungen und Bestimmungen sind diese Grenzen aufgestellt?[1])

Ich habe eifrig darnach gesucht, auf diese mir früher vorgelegten Fragen selbst eine Antwort zu finden und habe als einzigen Grund eben nur Annahmen gefunden, die mit der Zeit zur Selbstverständlichkeit geworden sind. Auf die gestellten Fragen wäre meines Erachtens somit das Folgende zu antworten. Da eine große Zahl von Neutralsalzen mit Wasser in Berührung bis zu einer gewissen Menge ihre feste Form verlieren und in die Flüssigkeit eingehen, bei der Entziehung des Wassers durch Verdunsten oder Verdampfen sich dieselben Neutralsalze (meist) wieder in fester Form abscheiden, so hat man dem Wasser, als eine sonst wohl definierte bekannte chemische Verbindung eine Ausnahmestellung zugewiesen, ihm eine eigentümliche Kraft der Verflüssigung zuerkannt und somit ist dann ein Teil dieser Ausnahmestellung auf die Neutralsalzlösung übertragen worden.

Gegenüber den sofort sichtbare Zersetzung durch Wasser zeigenden Neutralsalzen unter Bildung basischer oder saurer Lösungsphasen, hat man dem Wasser wieder eine chemische

---

[1]) Hittorf selbst berührt den Inhalt dieser Fragen in seiner Abhandlung III, Pogg. Ann. 106 (1859).

Wirkung zuerkannt. Die Neutralsalzlösungen haben also durch diese Bezeichnung der Lösungsphasen eine gesonderte Stellung erhalten, die denselben nicht zukommt, weil sie etwas anderes sind, als dem damit verbundenen Begriffe entspricht. Man ist aber bei physikalisch-chemischen Bestimmungen noch weiter gegangen und hat sogar für solche Salzlösungen, deren Zersetzung in Laboratorium und Praxis längst bekannt waren, Molekulareigenschaften in zahlenmäßigen Bestimmungen festgestellt. Ein gleiches gilt für eine große Zahl von Gleichgewichtsuntersuchungen und werde ich auf die dabei besonders merkwürdigen Resultate und Kurvenkonfigurationen genügend zurückkommen, da letztere, von falschen Gehalten des Versuchsmaterials ausgehend, gar nicht konstruirbar waren.

Die Beantwortung der zweiten gestellten Frage ergibt sich von selbst. Infolge der ungenügenden Feststellung der Gehalte, hat man auf hergebrachter Anschauung weiter aufgebaut und willkürliche Grenzen, je nach dem Belieben des Experimentators, gezogen zwischen unzersetzt löslichen und zersetzbaren Neutralsalzen. Eine derartige Grenze kann und wird ja auch weiter im praktischen Gebrauch einen gewissen Wert haben, bei wissenschaftlichen Untersuchungen aber, die noch dazu die Ergründung der Natur dieser Salzlösungen zum Zwecke hatten, mußte dann doch erst diese Grenze genau bestimmt werden und das hätte dann schon von selbst darauf geführt, daß eine solche Grenze nicht bestehe, d. h. sämtliche als Neutralsalzlösung beanspruchten Lösungen nur Phasen eines heterogenenen Gleichgewichts sind.

88. Es könnte nun merkwürdig erscheinen, daß bei einer so großen Zahl von Mitarbeitern auf dem Gebiete physikalisch-chemischer Untersuchungen, in keiner Weise die genaue Bestimmung der Unzersetzbarkeit durch Wasser Berücksichtigung gefunden, es läßt sich aber auch hier eine Erklärung geben. So fern es mir liegt, den erzieherischen Wert des „jurare in verba magistri“ anzuzweifeln, so meine ich doch, daß derselbe über das Erziehende hinaus sich weniger geltend machen müßte.

Das mir notwendig gewesene Studium einer sehr großen Zahl von Arbeiten hat mir aber gezeigt, daß der Einfluß der

führenden Hand weit in einer großen Zahl von Arbeiten sich zu erkennen gibt, die doch zugleich als selbständige Arbeiten betrachtet sein wollen. Nicht um das Persönliche handelt es sich hier, wenn ich dies bemerke, sondern darum, daß durch eine weitgehende Unterstützung solcher selbständiger Arbeit und die zu genaue Präzisierung der Arbeitsrichtung dem Arbeitenden selbst viel von der reinen objektiven Beurteilung seiner eigenen Arbeiten und Beobachtungen verloren geht.

Ich glaube hier nicht mißverstanden zu werden, und betone, daß ein Zusammenwirken damit durchaus nicht verurteilt, sondern dessen Wert und sogar öfters Notwendigkeit, als ganz selbstverständlich betrachtet wird. Die Arbeiten der Dioskuren Bunsen-Kirchhoff geben ja einen glänzenden Beweis dafür. Der Erfolg solcher gemeinschaftlicher geistiger und praktischer Arbeit liegt ja gerade auch hier in der, wohl in einem gemeinschaftlichen Ziele zustrebenden, aber trotzdem individuellen Arbeit und Produktion.

Nötig hielt ich es, darauf Gewicht zu legen, als die Bearbeitung des wichtigen Gebietes der Massenwirkung nur dann — auch für die theoretische Behandlung — von Erfolg sein wird, wenn nicht planlos, sondern gemeinschaftlich systematisch eine Durcharbeitung erfolgt, für die Zeit und Kraft des Einzelnen nicht ausreichen kann. Aber nicht nur diese, sondern auch Wissen und Können hat seine Grenzen, so verlockend es auch sein mag auf Fragen, die ein tieferes Eindringen in andere Arbeitsgebiete nötig machen, eine Antwort geben zu wollen. Ein Beispiel möge dies illustrieren.

Bei seinen Untersuchungen und Bestimmungen des Atommagnetismus in Salzlösungen stellte Quincke[1]) eine Versuchslösung von Chromchlorür her dadurch, daß eine Chromchloridlösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt und Zink eingestellt wurde. Nach der Reduktion wurde die hellblaue Flüssigkeit als $CrCl_2$-Lösung untersucht. Eine solche Flüssigkeit ist aber doch niemals eine

[1]) Über die Messung magnetischer Kräfte durch hydrostatischen Druck. Wied. Ann., N. F. 24, S. 47 u. f. (1885).

reine Chromchlorürlösung. So ließe sich noch eine große Zahl von Fällen anführen, wo der eingeholte Rat des Chemikers sich recht nützlich erwiesen haben würde.

Es würde der Wissenschaft und dem Studierenden nichts schaden, wenn die alte Liebigsche Methode wieder mehr zur Geltung kommen würde: „Nachdem sie sich über den Stand der Frage durch die Lektüre die nötige Kenntnis verschafft, mußten sie „proprio Marte" die Wege aufsuchen, mit denen die neue Wahrheit gefunden werden sollte."[1])

Bei der großen Zahl der im Gebiete der Dissoziationstheorie (und aller anderen Gebiete, welche die Lösungen besonders berücksichtigten) tätigen Mitarbeiter, wäre sicher wohl die eine oder andere Arbeit entstanden, in der der Frage über die Möglichkeit der Veränderlichkeit des Versuchsmaterials in quantitativer Beziehung näher getreten worden wäre, wenn nicht schon in der Fragestellung und in der gegebenen Voraussetzung zum Arbeitsthema die rein objektive Behandlung der Untersuchung eine beträchtliche Schwächung erfahren hätte. Übrigens gibt ja auch Ostwald der Bedeutung rein selbständiger Arbeit deutlich Ausdruck in der Kritik der Tätigkeit des Electrolysis Comitee.[2])

Derartige wissenschaftliche Vereinigungen können indes auch indirekt in gleichem Sinne fördernd wirken, sobald nur in den Fragestellungen zu lösender Aufgaben eine möglichst freie Bahn gelassen wird.

So hat die Société batave de philosophie expérimentale de Rotterdam 1901 in richtiger Würdigung des Einflusses, den die elektrolytische Dissoziationstheorie bisher ausgeübt hatte, unter Nr. 186 auch die folgende Preisfrage gestellt: „La société demande un examen de la cause de l'anomalie que présente la conductibilité moléculaire des solutions très-diluées d'acides et de bases fortes ainsi de sels neutres." Mir ist nicht bekannt, ob Preisschriften eingegangen sind. Eine Lösung im Sinne der Frage ist, soweit Neutralsalze in Betracht kommen, nicht möglich, als diese in Lösung nicht mit molekularen Gehalten angenommen werden dürfen, denn durch diese Annahme

[1]) Liebig, von Kohut, S. 83 (1904).
[2]) Elektrochemie, S. 1109.

ist ja gerade das stets beobachtet — die Unstimmigkeiten, deren Ursache gefunden werden soll.

Die Unstimmigkeiten bestehen daher in Wirklichkeit gar nicht, sondern sind solche geworden dadurch, daß man Eigenschaftsgrößen, welche zu Lösungsphasen gehören, auf Lösungen übertrug, welche nach Quantität und Verhältnis eine andere Zusammensetzung haben mußten.

Daß Annahmen und Erklärungen — zur Anpassung der stetig sich zeigenden Unstimmigkeiten an die Theorie der elektrolytischen Dissoziation — nicht genügen, zeigen nun auch die neueren Arbeiten von L. Kahlenberg[1]), der gewiß nicht als „parteiisch" anzusehen ist. Kahlenberg sagt:

„I was quite enthusiastic over these hypotheses, and it was while seeking to etablish new experimental facts to further support the theories that contradictory phenomena were continually observed" (S. 8) Kahlenberg kommt denn auch ganz folgerichtig zu dem Schlusse: „The truth of this view will force itself upon the mind of any one who seeks to work out the problem of solutions in the laboratory rather than at the writing-desk (S. 9).

Infolge der wichtigen Ergebnisse der Kahlenbergschen Untersuchungen hat daher auch die Société batave de philosophie expérimentale de Rotterdam der früheren Preisfrage[2]) eine neue, später noch hinzugefügt unter Nr. 204, in welcher die Folgerungen aus Kahlenbergs Untersuchungen Gegenstand der Behandlung bilden. Wie ich schon bei der Besprechung der Preisfrage Nr. 186 anführte, wird auch hier nur eine sehr wünschenswerte Beantwortung möglich sein — sofern eine genaue quantitative Verfolgung stattfindet und dabei alle Beziehungen auf molekulare Mengen an gelösten Salzen vorsichtig bei Seite gelassen werden.

89. Wenn wir diesen verallgemeinerten Beziehungen des Wassers zu Neutralsalzen eingehende Aufmerksamkeit schenken, so wird in der Zukunft sich bald herausstellen, daß die Ver-

[1]) Recent investigations bearing on the theorie of Electrolytic Dissociation. Trans. of the Faraday Society Vol. I of Philos. Mag. Febr. 1905.

[2]) A. a. O. Abschnitt 88.

hältnisse, welche die Eigenschaftsänderungen bedingen, recht einfacher Natur sind und den Gehaltsänderungen der Lösungsphasen gut entsprechen werden.

Vielleicht liegt hier einer der Fälle vor, denen Ostwald in einer Rede Ausdruck gegeben, indem er sagte: „In der Tat bewährt sich hier wieder einmal das Gesetz, auf das der Forscher in der Geschichte der Wissenschaft immer wieder stößt und das eines der allgemeinsten Gesetze der künftigen Kollektivpsychologie sein wird — daß man nämlich auf das Einfachste immer erst zuletzt kommt.“[1])

Etwas ähnliches ist in dem Gedanken enthalten, welchen van 'tHoff, im Anschluß an den Vortrag von William Ramsay in den Schlußsätzen seiner Rede in die Worte kleidete: „Auch für die Wissenschaft gilt vielfach, daß das Selbstverständliche oft am wenigsten verstanden wird.“[2])

90. In den Fragestellungen .. siehe Abschnitt 87 habe ich schon gekennzeichnet, was mich — abgesehen von dem mir vorliegenden Zahlenmaterial — zu der Verallgemeinerung meiner Anschauung über das, was wir bisher als Salzlösungen zu bezeichnen pflegten, geführt hat.

Inwieweit die natürliche Tendenz des Geistes, zu verallgemeinern, hier zu weit gegangen ist, das wird die Zukunft ja lehren, denn nirgendwo als auf unserem Arbeitsgebiete ist es leichter, wenn ein Irrtum begangen sein sollte, auch das notwendige Korrektiv im experimentellen Nachweis zu finden.

Indessen ist es genügend, wenn vorläufig, innerhalb des Rahmens der beim Kupfersulfat hier von mir behandelten Fragen und Ergebnisse, die notwendigen Konsequenzen gezogen werden und letztere müssen dann doch schon auf eine recht weitgehende Verallgemeinerung hinführen, die zugleich schon eine große Zahl von Korrekturen in den bisher im physikalisch-chemischen

[1]) Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure, München, 29. Aug. 1903.

[2]) Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte, Kassel 1903. Der hier mitgeteilte Ausspruch ist in der offiziellen Drucklegung nicht mit enthalten.

Arbeitsgebiete ausgeführten Untersuchungen im Gefolge haben muß, wie ich dies bereits vor einigen Jahren (1901) in der vorläufigen Mitteilung anführte. Die Anerkennung der Verpflichtung zu solchen Korrekturen wird da vorhanden sein, wo man sich eine unbefangene objektive Beurteilung der Tatsachen gewahrt hat, sie wird nicht zu erhoffen sein da, wo man öffentlich erklärt: „.... denn wir wissen, über jeden Zweifel erhaben, sicher, daß auch in konzentrierten Lösungen der Elektrolyte die Reaktionen, mit verschwindend wenig Ausnahmen, zwischen den stets in genügender Menge vorhandenen und sich sehr schnell nachbildenden Ionen vollziehen.“[1])

So wird es verständlich, wenn auch in der Form der Kritik gegnerischer Anschauungen und Meinungen manchmal zu weit gegangen worden ist, und der wohltätige Einfluß, den z. B. die Lektüre des ebenso sachlich wie höflich geführten Streites — Proust-Berthollet — hätte ausüben können, sich oftmals vermissen läßt.

In solchen Fällen wird man sich bescheiden müssen, und es bliebe da nur übrig daran zu erinnern: „On doit tendre avec éffort à l'infallibilité sans y prétendre (Malebranche).“

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 28, 265 (1901). Ref. gez. K.

Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen;

von

C. v. Rechenberg und **W. Weisswange.**

(Mitteilung aus der Fabrik von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Eug. Charabot und J. Rocherolles[1]) haben unlängst Untersuchungen darüber angestellt, welches Mengenverhältnis in dem Dampfgemisch herrscht, wenn Wasserdampf durch ein flüchtiges Öl geleitet wird, das durch eine indirekte Wärmequelle über die Temperatur erhitzt wird, bei welcher ein Gemenge von Wasser mit dem Öle bei demselben äußeren Drucke siedet.

Auf Grund von drei Destillationsversuchen mit rektifiziertem Terpentinöl bei vermindertem äußeren Druck stellten die genannten Verfasser den Satz auf, daß in dem oben geschilderten Falle von dem dem Öle entströmenden Dampfgemisch der Wasserdampf den Druck habe, der in dem Destillationsapparate über dem Öle herrscht, und der Öldampf den Druck, welcher der Temperatur des Dampfgemisches entspricht.

Daß diese Behauptung irrig ist, folgt schon aus der Erwägung, daß der im Apparate herrschende Druck doch aus den beiden Dampfdrucken resultiert, durch beide entstanden ist, also unmöglich nur einen, den des Wasserdampfes darstellen kann.

In der Industrie der ätherischen Öle wird das Destillationsverfahren mit Wasserdampf, sei es zur Gewinnung der Öle aus den Pflanzenteilen, sei es zur Rektifikation oder Fraktionierung der Öle, fast ausschließlich angewendet. Hierzu ist selbstverständlich die Kenntnis der Gesetzmäßigkeit in dem

---

[1]) Compt. rend. **138**, 497 (1904); in allgemeiner Darlegung Bull. soc. chim. **31**, 533 (1904).

Mengenverhältnis von dem gemischten Dampf von erheblicher Wichtigkeit. Auch die von Charabot und Rocherolles untersuchte Destillationsart, mit indirekter Überhitzung des Öls, im Vakuum oder auch bei Atmosphärendruck, wird vielfach ausgeführt. Über den Gehalt des Dampfgemisches an Öl und Wasser haben wir jedoch eine andere Auffassung. Wir geben sie in mehr allgemeiner Ausführung in Folgendem wieder und im Anschluß daran die experimentellen Beweise.

Durch Magnus und Regnault ist bekannt, daß bei der Erhitzung eines Gemenges zweier, nicht mischbarer Flüssigkeiten eine jede dieser Flüssigkeiten denselben Dampfdruck äußert, als wenn sie für sich allein auf die betreffende Temperatur erhitzt würde.

Ein derartiges Gemenge beginnt zu sieden, wenn die Summe der Einzeldampfdrucke den äußeren Druck, welchem das erhitzte Flüssigkeitsgemenge ausgesetzt ist, erreicht hat.

Über die Zusammensetzung des so entwickelten Dampfgemisches ist ferner durch Gay-Lussac und weiter durch Wanklyn und Berthelot nachgewiesen, daß sich die Volumen der beiden Dampfbestandteile wie ihre Dampfdrucke bei der gemeinsamen Dampftemperatur verhalten und die Gewichte wie die Produkte aus der Dampfdichte und dem Dampfdruck oder wie die Produkte aus dem Molekulargewicht und dem Dampfdruck.

Ist z. B. p der Dampfdruck des flüchtigen Öls und p_1 der Dampfdruck des Wassers (beide bei der gemeinsamen Dampftemperatur) und ist P der äußere auf der siedenden Flüssigkeit lastende Druck, so ist

$$p + p_1 = P.$$

Bezeichnet ferner v das Dampfvolum des Öls im Dampfgemisch und v_1 dasselbe des Wassers, und sind M und M_1 die zugehörigen Molekulargewichte und g und g_1 die beiden Dampfgewichte, welche zusammen das Gewicht des Dampfgemisches ausmachen, so verhält sich:

$$v : v_1 = p : p_1$$

und

$$g : g_1 = M p : M_1 p_1.$$

Die Tatsache, daß die Dampfdrucke der beiden Komponenten des Dampfgemisches auch dieselben sind, welche entstehen, wenn jeder der Dampfbestandteile einzeln für sich auf die Temperatur des Dampfgemisches erwärmt wird, diese Tatsache, die allein die Berechnung des Mengenverhältnisses ermöglicht, gilt aber nur dann, wenn das Dampfgemisch in seinen beiden Bestandteilen gesättigt ist. Ein solch gesättigtes Dampfgemisch scheidet nicht nur bei vollständiger, sondern auch bei teilweiser Kondensation Öl und Wasser in demselben Verhältnisse aus, wie sie im Dampfgemisch enthalten sind.

In der Praxis hat man es jedoch in der Regel mit einem Dampfgemisch zu tun, das nur in einem seiner Bestandteile gesättigt ist.

Wird ein Pflanzenteil, welcher ein ätherisches Öl enthält, mit durchströmendem Wasserdampf oder in Wasser liegend destilliert, so wird je nach der Stärke der Destillation, von wenigen Momenten abgesehen, das in den Kühler übersteigende Dampfgemisch in seinem Wassergehalt gesättigt, in seinem Ölgehalt mehr oder weniger ungesättigt sein; eine partielle Abkühlung scheidet, wie die Erfahrung zeigt, nur Wasser aus. Die Temperatur des Mischdampfes liegt höher, als seinem Ölgehalt entspricht; das flüchtige Öl ist also darin im überhitzten Zustande vorhanden. Eine Vermehrung des übergehenden Öls läßt die Temperatur sinken.

Ganz gleich liegen die Verhältnisse bei der Rektifikation eines ätherischen Öls, das in Wasser liegend destilliert wird. Ist die Ölschicht gering und die Destillation stürmisch, so entwickelt sich aus dem kochenden Flüssigkeitsgemenge ein im Ölgehalt ungesättigter, im Wassergehalt gesättigter Dampf.

Andererseits kann die Destillation auch so eingerichtet werden, daß der Öldampf gesättigt und der Wasserdampf ungesättigt ist. Das trifft z. B. in dem von Charabot und Rocherolles untersuchten Falle zu. Wenn das ätherische Öl in einer Blase durch eine indirekte Wärmequelle über die Temperatur erhitzt wird, bei welcher ein Gemenge des Öls mit Wasser unter demselben äußeren Drucke sieden würde, so wird ein durch das Öl geleiteter Wasserdampfstrom von dem Ol bis zur Sättigung mitnehmen, während der Wasserdampf in dem Dampfgemisch durch das heiße Öl überhitzt

ist. Eine teilweise Abkühlung dieses Dampfgemisches läßt nur Öl abscheiden.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich unschwer, wie die Zusammensetzung eines nur zu einem Teil gesättigten Dampfgemisches rechnungsmäßig festgestellt werden kann, wenn nur berücksichtigt wird, daß auch hier der Druck des Dampfgemisches die Summe der beiden Einzeldrucke des Öldampfes und des Wasserdampfes darstellt.

Von diesen Einzeldrucken ist der des gesättigten Dampfanteils der normale, d. h. derselbe, wie er auch erhalten würde, wenn die betreffende Flüssigkeit für sich auf die Temperatur des Dampfgemisches erwärmt würde; während der Druck des ungesättigten Dampfanteils gleich der Differenz des Druckes des gesättigten Dampfanteils von dem Druck des Dampfgemisches ist.

Außer der Temperatur zur Feststellung des Druckes des gesättigten Dampfanteils ist also hier noch die Beobachtung des über der siedenden Flüssigkeit herrschenden Druckes nötig.

Der Ausdruck für das Mengenverhältnis im teilweis gesättigten Dampfgemisch würde dann sein, wenn der Wasserdampf ungesättigt ist,

$$g : g_1 = M p : M_1 (P - p),$$

worin p den Druck des Öldampfes im Dampfgemisch und P den Druck des Dampfgemisches bezeichnet, oder

$$g : g_1 = M(P - p_1) : M_1 p_1,$$

wenn der Dampf des ätherischen Öls ungesättigt ist. p_1 drückt den Dampfdruck des Wassers aus.

Zu den nachfolgend wiedergegebenen Versuchen über teilweis' gesättigte Dampfgemische möge noch erwähnt sein, daß eine genaue Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment nicht erwartet werden kann,

zuerst weil die Benutzung der Molekulargewichte an Stelle der wahren Dampfdichten genau genommen nicht gestattet ist, denn die Dämpfe, um welche es sich hier handelt, sind keine vollkommenen Gase;

ferner weil es vollständige Unlöslichkeit zweier Körper nicht gibt, eine gewisse mehr oder weniger geringe Löslichkeit und damit Beeinflussung des Dampfdrucks immer vorhanden ist;

schließlich weil die Anstellung der Versuche mannigfache Schwierigkeiten bietet, die es uns nicht ganz gelang zu überwinden.

Die größte Schwierigkeit bot die exakte Bestimmung der Temperatur des Dampfgemisches. Eine ungefähre Feststellung der Temperatur in ganzen Graden genügt nicht, bis auf $^1/_{10}{}^0$ Genauigkeit ist wenigstens erforderlich. Diese Genauigkeit ist aber nicht zu erwarten, wenn das Thermometer in die Blase hineinragend angebracht ist. War auch der kupferne Destillationsapparat mit Wärmeschutzmasse in ca. 5 cm dicker Schicht eingehüllt, so fand an den Wänden der Blase im Innern trotzdem eine Kondensation von Dämpfen statt, die, wenn sie auch relativ gering sein mag, dennoch das Mischungsverhältnis in dem zum Kühler strömenden Dampf stark beeinflußt, weil nicht ein Gemisch von Öl und Wasser, sondern nur Öl abgeschieden wird oder bei den Versuchen mit gesättigtem Wasserdampf im Dampfgemisch nur Wasser.

Die so entstandenen Dämpfe von verschiedener Temperatur mischen sich in der Blase nicht vollständig, so daß das Thermometer nicht die wahre Temperatur ausdrückt.

Wir vermieden dieses Hindernis, an dem die Versuche schon zu scheitern drohten, dadurch, daß wir das Thermometer in seiner ganzen Länge, so daß das Ende des Quecksilberfadens noch heraussah, in den absteigenden Ast des daraufhin angefertigten Übersteigrohres zum Kühler einsenkten. Das Übersteigrohr war ebenfalls mit Wärmeschutzmasse vor Abkühlung geschützt.

Die hierzu besonders angefertigten Thermometer hatten eine Skala, die 40° umfaßte, bis auf 0,2° angab und auf 0,1° gut schätzen ließ. Sie waren in der Kaiserlichen physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin justiert.

Die kupferne Destillationsblase war zylinderförmig, oben und unten gewölbt, hatte am Boden Doppelmantel und im ganzen etwa 20 l Fassungsraum.

Zu sagen wäre noch, daß von den weiterhin mitgeteilten Versuchen sich bei denen, wo Wasserdampf von außen durch das in der Blase befindliche Öl geleitet wird, eine besondere Fehlerquelle geltend macht[1]), weil nämlich der Dampf bei dem einfachen Durchleiten durch das Öl seine Wärme nicht ganz an das Öl abgibt, mit anderen Worten: sich nicht vollständig mit dem Öl durchmischt. Bei Vakuumdestillation wird diese Durchmischung mehr erschwert, als wenn bei Atmosphärendruck destilliert wird, weil die Durchströmungsgeschwindigkeit des eingeführten Wasserdampfes leicht bis zur zehnfachen Größe steigen kann, gleiche Destillatmenge vorausgesetzt.

Besonders stark äußert sich aber dieser Fehler, wenn die Temperatur des eingeleiteten Dampfes von der des Dampfgemisches weit abweicht.

Um diesen Punkt klarzulegen, haben wir zwei besondere Versuche angestellt, bei denen Terpentinöldampf (Temp. 158°) in Wasser geleitet wurde, das in der Blase durch Manteldampf kochend erhalten wurde. Nach Einleiten des Öldampfes wurde die Siedetemperatur des Wassers nicht erniedrigt, was bei völliger Durchmischung hätte geschehen müssen, sondern erhöht, von zuvor 99,5° auf 100,5° und 101,5°. Die Destillation geschah bei Atmosphärendruck. Hier war demnach das Dampfgemisch in seinen beiden Bestandteilen überhitzt, jedenfalls verschieden überhitzt, wodurch eine Berechnung seines Mengenverhältnisses ausgeschlossen ist.

Bei unserer Wiederholung der Destillationsversuche von Charabot und Rocherolles haben wir deshalb möglichst langsam destilliert und dafür gesorgt, daß der Wasserdampf eine hohe Ölschicht durchströmt. Trotzdem konnten wir nicht immer eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erreichen. Jetzt, wo die Untersuchung abgeschlossen ist, die ja auch so unsere Erwägungen hinreichend bestätigt hat, meinen wir, daß zur vollständigen Durchmischung des Dampfes mit der Flüssigkeit in der Blase die Dampfblasen

[1]) Dies ist gerade die von Charabot und Rocherolles angewendete Destillationsart; hierin liegt vielleicht die Ursache ihrer irrtümlichen Beobachtungen.

durch vielfache Hindernisse (durch innerhalb der Flüssigkeit mehrfach übereinander angebrachte Siebbleche oder dergl.) hätten durchbrochen werden müssen.

Destillationsversuche mit ungesättigtem Wasserdampf im Dampfgemisch.

1. Destillation bei Atmosphärendruck. In der Blase Terpentinöl-Fraktion durch Manteldampf von 1,8—1,9 Atm. absol. Druck erhitzt, durch das Öl Wasserdampf geleitet. Der etwaige Überdruck in der Blase wurde durch ein zweischenkliges Quecksilber-Manometer gemessen (bei gemäßigter Destillation bis zu 6 mm Überdruck erhalten) und dem auf 0° reduzierten Barometerstand zugerechnet. $P = 750$ mm, T (Temperatur des Dampfgemisches) $= 98{,}5°$, im Destillat 457,3 g Terpentinöl und 322 g Wasser, also

$$\frac{g}{g_1} = \frac{457{,}3}{322} = 1{,}42$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{M}{M_1} \cdot \frac{p}{P-p} = \frac{136}{18} \cdot \frac{124{,}4\ ^1)}{625{,}6} = 1{,}52\ (1{,}25)\ ^1)$$

berechnet.

2. Destillation bei vermindertem Druck. Manometer an der Blase angebracht. $P = 191{,}1$ mm, $T = 88{,}0°$, Destillat: 2196 g Terpentinöl und 367 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{2196}{367} = 5{,}98$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{136}{18} \cdot \frac{84{,}7}{106{,}4} = 6{,}0\ (3{,}3)$$

berechnet.

3. Destillation ebenso. $P = 179{,}6$ mm, $T = 79{,}7°$, Destillat: 575,2 g Terpentinöl und 134,1 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{575{,}2}{134{,}1} = 4{,}29$$

---

[1]) Die Dampfdrucke des Pinens (Terpentinöl-Fraktion) nach den Bestimmungen von Regnault.

[2]) Die den Rechnungsresultaten der ersten 6 Versuche in Klammern beigefügten Zahlen sind nach der von Charabot und Rocherolles aufgestellten Formel erhalten, die mit unserer Buchstabenbezeichnung $g : g_1 = Mp : M_1 P$ lauten würde.

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{136}{18} \cdot \frac{60{,}7}{118{,}9} = 3{,}86\ (2{,}55)$$

berechnet.

4. Destillation ebenso. $P = 178{,}1$ mm, $T = 88{,}8°$, Destillat: 711,5 g Terpentinöl und 91,5 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{711{,}5}{91{,}5} = 7{,}8$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{136}{18} \cdot \frac{87{,}1}{91{,}0} = 7{,}2\ (3{,}7)$$

berechnet.

5. Destillation ebenso. $P = 62{,}8$ mm, $T = 38{,}3°$, Destillat: 463 g Terpentinöl und 373,5 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{463}{373{,}5} = 1{,}24$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{136}{18} \cdot \frac{10{,}1}{52{,}8} = 1{,}45\ (1{,}22)$$

berechnet.

6. Destillation ebenso. $P = 58{,}1$ mm, $T = 42{,}7°$, Destillat: 656,5 g Terpentinöl und 382,5 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{656{,}5}{382{,}5} = 1{,}72$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{136}{18} \cdot \frac{12{,}5}{45{,}6} = 2{,}06\ (1{,}61)$$

berechnet.

Versuch ist ungenau, weil während desselben durch Abnahme der Mantelheizung die Temperatur des Dampfgemisches von 51,0° bis auf 36,6° sank, entsprechend auch der Dampfdruck.

Destillationsversuche mit ungesättigtem Öldampf im Dampfgemisch.

7. Destillation bei Atmosphärendruck. In der Blase Wasser, das durch Manteldampf geheizt, mäßig siedete. Pinen vom Siedepunkt 157°—159° von Zimmertemperatur tröpfelte hinzu. $P = 749{,}4$ mm, $T = 98{,}6°$, Destillat: 71 g Pinen und 220 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{71}{220} = 0{,}32$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{M}{M_1}\,\frac{P-p_1}{p_1} = \frac{136}{18}\cdot\frac{26{,}6}{722{,}8} = 0{,}27$$

berechnet.

Es war interessant zu beobachten, wie nach dem Einfallen der ersten Tropfen Pinen in das kochende Wasser von etwa 5 kg Gewicht die Temperatur des dem Wasser entströmenden Dampfes sofort sank.

8. und 9. Es wurden noch zwei ebensolche Destillationsversuche mit Pinen gemacht mit folgenden Ergebnissen:

$\frac{g}{g_1}$ = 0,30 gefunden und 0,30 berechnet,

$\frac{g}{g_1}$ = 0,42 gefunden und 0,38 berechnet.

10. In der Blase siedendes Wasser, in das reines Benzol tröpfelt. $P = 751$ mm, $T = 98{,}5°$ Destillat: 27,2 g Benzol und 207,5 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{27{,}2}{207{,}5} = 0{,}13$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{78}{18}\cdot\frac{30{,}8}{720{,}2} = 0{,}18$$

berechnet.

11. Destillation ebenso. $P = 751$ mm, $T = 92{,}65°$, Destillat: 173,8 g Benzol und 143,5 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{173{,}8}{143{,}5} = 1{,}21$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{78}{18}\cdot\frac{176{,}3}{574{,}7} = 1{,}29$$

berechnet.

12. In der Blase siedendes Wasser, in das d-Carvon tröpfelt. $P = 755{,}1$ mm, $T = 99{,}2°$, Destillat: 18 g Carvon und 194,4 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{18}{194{,}4} = 0{,}09$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{150}{18}\cdot\frac{16{,}5}{738{,}6} = 0{,}19$$

berechnet.

13. Destillation ebenso, aber stärker getrieben. $P = 754{,}4$ mm, $T = 99{,}25°$, Destillat: 32,3 g Carvon und 360,2 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{32{,}3}{360{,}2} = 0{,}09$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{150}{18} \cdot \frac{14{,}5}{739{,}9} = 0{,}16$$

berechnet.

Schließlich wurde noch ein Destillationsversuch bei Atmosphärendruck mit Benzol gemacht, wobei aber der Wasserdampf im Dampfgemisch ungesättigt war. In der Blase war siedendes Benzol, in das kaltes Wasser tropfte. $P = 751{,}93$ mm, $T = 69{,}65°$, Destillat: 374 g Benzol und 31,4 g Wasser.

$$\frac{g}{g_1} = \frac{374}{31{,}4} = 11{,}9$$

gefunden, oder

$$\frac{g}{g_1} = \frac{M}{M_1} \cdot \frac{p}{P-p} = \frac{78}{18} \cdot \frac{542}{209{,}93} = 11{,}2$$

berechnet.

Sehen wir von dem fünften und sechsten Versuch ab, wo die Berechnung nach Charabot und Rocheralles ebenfalls mit dem Experiment übereinstimmt, weil hier p nur eine kleine Größe ist, so ergibt sich das Mißverhältnis zwischen ihrer Theorie und der Beobachtung um so stärker aus den ersten vier Versuchen. Die weiteren Experimente mit einer anderen Destillationsart kommen hierzu nicht in Frage.

All die oben angeführten Versuche, die auf verschiedenen Destillationsarten beruhen, bei denen teils der Öldampf, teils der Wasserdampf den ungesättigten Bestandteil des Dampfgemisches bildet, zeigen zur Genüge die Allgemeingültigkeit des von uns aufgestellten Satzes.

Kurz zusammengefaßt, lautet das Gesetz über die Zusammensetzung des Dampfgemisches bei der Destillation von Flüssigkeitsgemengen:

Die Gewichte der beiden Dampfkomponenten verhalten sich wie die Produkte aus ihren Molekulargewichten und den Einzeldampfdrucken.

Ist das Dampfgemisch in seinen beiden Komponenten gesättigt, so sind die Einzeldrucke die der Temperatur des Dampfgemisches entsprechenden normalen Drucke für gesättigten Dampf

$$g : g_1 = Mp : M_1 p_1.$$

Ist das Dampfgemisch in einem seiner Komponenten ungesättigt, so hat der ungesättigte Dampfanteil den Druck, welcher sich nach Abzug des Drucks des gesättigten Dampfes von dem Druck des Dampfgemisches ergibt.

$$g : g_1 = Mp : M_1 (P - p)$$

oder

$$g : g_1 = M (P - p_1) : M_1 p_1.$$

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig; von H. Beckurts.

Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure;

von

G. Frerichs und **L. Hartwig.**

Erhitzt man geschmolzenen Harnstoff mit Cyanessigsäureäthylester kurze Zeit über freier Flamme zu lebhaftem Sieden, so bildet sich, wie wir gefunden haben, unter anderen Produkten ein Körper von ausgesprochenem Säurecharakter, der nach der Analyse durch Addition von 1 Mol. Cyansäure, CONH (aus dem Harnstoff stammend), an 1 Mol. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2(CN)COOC_2H_5$, entstanden sein muß. Aus Cyanessigsäuremethylester und Harnstoff erhält man auf gleiche Weise eine der ersteren homologe Säure. Die Darstellung, Eigenschaften und Umsetzungen dieser bisher unbekannten Verbindungen sollen im Nachstehenden ausführlich beschrieben werden.

Darstellung der Säure aus Cyanessigsäureäthylester und Harnstoff.

40 g Harnstoff und 20 g Cyanessigsäureäthylester wurden in einem Rundkolben über freier Flamme erhitzt. Der Harnstoff schmolz und der Ester schwamm zunächst auf dem geschmolzenen Harnstoff, ohne sich mit demselben zu mischen. Allmählich löste sich jedoch der Ester in dem Harnstoff auf, die Flüssigkeit klärte sich und infolge Zersetzung des Harnstoffs entwickelten sich reichliche Mengen Kohlendioxyd und Ammoniak. Um nun bei weiterem Erhitzen das Entweichen größerer Mengen Cyanessigester zu vermeiden, wurde der Kolben mit einem Steigrohr versehen und dann noch etwa 5 Minuten lang auf dem Drahtnetz erhitzt. In dem Rohr

bildete sich ein starker Beschlag von kohlensaurem Ammon. Die Reaktionsflüssigkeit wurde noch heiß in etwa 25 ccm kaltes Wasser gegossen und die ziemlich heiße Lösung sofort mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt, um die Säure, welche als Ammonsalz in der Lösung vorhanden war, frei zu machen. Aus der sauren Lösung schieden sich nach einiger Zeit schön ausgebildete, gelblichweiße Nadeln ab, welche abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Das Umkristallisieren erfolgte aus heißem Wasser. Es wurden so fast weiße Nadeln erhalten, welche bei 162° unter Zersetzung schmolzen. Da in der Mutterlauge der ersten Kristallisation noch kleine Mengen Cyanessigester und etwas Säure enthalten waren, so wurde dieselbe einigemale mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieben geringe Mengen Säure und Ester, welche durch Absaugen getrennt werden konnten.

Die Gesamtausbeute an Säure betrug etwa 3 g oder ungefähr den siebenten Teil des angewendeten Cyanessigsäureäthylesters. Zu bemerken ist, daß nicht größere Mengen Cyanessigester, als oben angegeben, mit Harnstoff erhitzt werden dürfen, da sonst Zersetzung stattfindet. Harnstoff muß stets in großem Überschuß vorhanden sein.

I. 0,1688 g Substanz gaben 0,2881 g CO_2 = 0,0786 g C = 46,56% C und 0,0796 g H_2O = 0,00884 g H = 5,24 % H.

II. 0,1452 g Substanz gaben bei 20° und 751 mm Druck 28,5 ccm feuchten N = 0,0265 g N = 18,22 % N.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_8N_2O_3$.

Berechnet für die Formel $C_6H_8N_2O_3$:		Gefunden: I.	II.
C_6	= 72 = 46,15	46,56	— %
H_8	= 8 = 5,13	5,24	— „
N_2	= 28 = 17,95	—	18,22 „
O_3	= 48 = 30,77	—	— „.

Darstellung der Säure aus Cyanessigsäuremethylester und Harnstoff.

In analoger Weise, wie oben beschrieben, wurden 40 g Harnstoff und 20 g Cyanessigsäuremethylester in einem Rundkolben über freier Flamme erhitzt und die sofort nach dem Schmelzen des Harnstoffs entstandene klare Flüssigkeit noch

etwa 5 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Es entwickelten sich auch hier wieder reichliche Mengen Kohlendioxyd und Ammoniak, welche in dem als Rückflußkühler dienenden Steigrohr einen Beschlag von kohlensaurem Ammon bildeten. Die Schmelze wurde dann in etwa 25 ccm kaltes Wasser gegossen. Diese wäßrige Lösung wurde zunächst ammoniakalisch, wie sie infolge der Darstellung war, ausgeäthert. Hierdurch wurde der überschüssige Ester beseitigt, während das in Äther unlösliche Ammoniumsalz der entstandenen Säure in der wäßrigen Flüssigkeit zurückblieb. Letztere wurde nach Entfernung des Äthers mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und nochmals und zwar mehreremale ausgeäthert. Nach dem Verdunsten dieser ätherischen Auszüge hinterblieb ein gelbliches Öl, welches nach einiger Zeit zu einer gelblichweißen, kristallinischen Masse erstarrte. Diese wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, wodurch nahezu weiße Blättchen erhalten wurden, welche bei 116° bis 117° unter heftigem Aufschäumen schmolzen.

Später stellte sich heraus, daß die Säure ebenso wie die aus Cyanessigsäureäthylester erhaltene Säure auch direkt durch Kristallisation von dem überschüssigen Harnstoff und Cyanessigsäuremethylester getrennt werden konnte. Es war nur nötig, die mit konzentrierter Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung der Schmelze längere Zeit der Ruhe zu überlassen. Die in der Mutterlauge verbleibenden geringen Mengen Säure, sowie der überschüssige Ester wurden durch Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Dieses Verfahren lieferte eine etwas bessere Ausbeute als die oben erwähnte Ausschüttelung der gesamten Menge der Säure durch Äther. Immerhin betrug auch hier die Ausbeute nur etwa 3 g, d. h. also nur etwa der siebente Teil des angewendeten Cyanessigsäuremethylesters wurde in die Säure übergeführt.

I. 0,1287 g Substanz verloren beim Erwärmen auf 90° 0,0210 g H_2O = 16,31 % H_2O.

II. 0,1155 g wasserfreie Substanz gaben 0,1755 g CO_2 = 0,04877 g C = 42,22 % C und 0,0432 g H_2O = 0,0048 g H = 4,15 % H.

III. 0,1123 g wasserfreie Substanz gaben bei 19° und 757 mm Druck 19,7 ccm feuchten N = 0,02246 g N = 19,99 % N.

Die bei den Verbrennungen gefundenen Zahlen lassen auf die unitäre Formel $C_5H_6N_2O_3$ schließen; es wäre damit diese Säure, wie ja auch zu erwarten war, der vorhin beschriebenen homolog.

Berechnet für die Formel $C_5H_6N_2O_3$:		Gefunden: I.	II.
C_5	= 60 = 42,24	42,22	— %
H_6	= 6 = 4,22	4,15	— „
N_2	= 28 = 19,72	—	19,99 „
O_3	= 48 = 33,80	—	— „

Die Verbindung enthält $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser, denn die Formel $C_5H_6N_2O_3 + 1^1/_2\ H_2O$ verlangt H_2O = 15,97 %, während 16,31 % H_2O gefunden wurden.

Bestimmung des Molekulargewichts der aus Cyanessigsäureäthylester und Harnstoff erhaltenen Säure.

Diese Bestimmung wurde mit dem Eijkmannschen Apparate unter Benutzung von Phenol als Lösungsmittel ausgeführt. Es wurden 0,6478 g Substanz in 20 g Phenol gelöst. Die Temperaturerniedrigung betrug 1,50°. Da die Konstante für Phenol 72 ist, so berechnet sich hieraus das Molekulargewicht zu 155.

Die auf Grund von Verbrennungen festgestellte empirische Formel $C_6H_8N_2O_3$ ergibt das Molekulargewicht 156. Demnach kommt der Säure also die molekulare Formel $C_6H_8N_2O_3$ zu.

Mit Sicherheit kann man folgern, daß auch der aus Cyanessigsäuremethylester erhaltenen homologen Säure die einfache, molekulare Formel $C_5H_6N_2O_3$ zukommt.

Die beiden Säuren besitzen also die Zusammensetzung

$$C_5H_6N_2O_3 \text{ und } C_6H_8N_2O_3$$

und können aus den Estern nur durch Addition von Cyansäure, CONH, entstanden sein.

$$C_4H_5NO_2 + CONH = C_5H_6N_2O_3$$

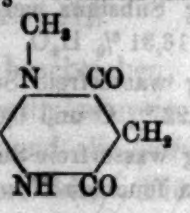
Cyanessigsäuremethylester.

$$C_5H_7NO_2 + CONH = C_6H_8N_2O_3$$

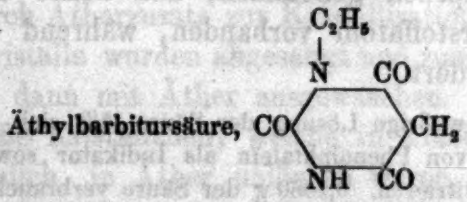
Cyanessigsäureäthylester.

Das Nächstliegende war, die erhaltene Säure mit bekannten Verbindungen von derselben unitären Formel zu vergleichen. Von bekannten Säuren der unitären Zusammensetzung $C_5H_6N_2O_3$ bezw. $C_6H_8N_2O_3$ kommen die

Methylbarbitursäure,



und die



in Betracht. Die Verschiedenheit der beiden neuen Säuren von der Methyl- bezw. Äthylbarbitursäure ergab sich mit Sicherheit dadurch, daß es gelang, in der aus Cyanessigsäureäthylester und Harnstoff erhaltenen Säure durch Verseifung nachzuweisen, daß die Gruppe $-COOC_2H_5$ noch intakt war. Es ließ sich in dem beim Kochen der Säure mit 5 prozent. Natronlauge erhaltenen Destillat sehr deutlich Alkohol nachweisen, während die Entstehung desselben bei der Verseifung von Äthylbarbitursäure ausgeschlossen ist. Letztere würde bei der Verseifung Äthylamin liefern.

Die beiden Säuren erwiesen sich also als bisher unbekannte Verbindungen. Sie sollen im nachstehenden der Kürze wegen vorläufig als Äthylsäure und Methylsäure bezeichnet werden.

Eigenschaften der Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Wie schon erwähnt, kristallisiert die aus Harnstoff und Cyanessigsäureäthylester entstehende Säure aus Wasser in Form langer, farbloser Nadeln, die bei 162° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Essigäther löst sich die Säure ziemlich leicht auf, während sie in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, daß die Säure in Wasser von der Temperatur 24° im Verhältnis 1 : 8333 löslich ist.

Sehr interessant sind die chemischen Eigenschaften der Säure. Auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung der Säure blutrot gefärbt. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß sich selbst noch sehr geringe Mengen der Säure dadurch nachweisen lassen.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal sind die stark sauren Eigenschaften der Säure. Es ist dies um so bemerkenswerter, da die Säure keine Carboxylgruppe enthalten kann; denn zwei Sauerstoffatome werden durch die $COOC_2H_5$-

Gruppe in Anspruch genommen, und außer diesen ist nur noch ein Sauerstoffatom vorhanden, während die Carboxylgruppe zwei fordert.

Eine heiße, wäßrige Lösung der Säure läßt sich mit Natronlauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator sowie mit anderen Indikatoren glatt titrieren. 0,2080 g der Säure verbrauchten bis zur Rötung des Phenolphtaleïns 13,4 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge. Da das Normalgewicht der Säure 156 ist, müßten für 0,2080 g verbraucht werden 13,45 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

Kohlensaure Salze, wie Baryum-, Calciumcarbonat usw. werden von wäßrigen Lösungen der Säure leicht unter starker Kohlendioxydentwicklung gelöst. Auch verhältnismäßig schwache Basen, wie primäre aromatische Amine und Alkaloïde, treten mit der Säure zu Salzen zusammen.

Essigsaure Salze werden beim Erwärmen mit einer Lösung der Säure unter Freiwerden von Essigsäure zersetzt.

Die Säure ist sogar imstande, in der Wärme metallisches Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des Zinksalzes aufzulösen. Bringt man in eine heiße Lösung der Säure ein Stückchen Zink, so beginnt sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung; nach Beendigung der Reaktion erhält man eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten freie Säure nicht mehr ausscheidet. Die Lösung gibt mit Schwefelammon eine weiße Trübung, ein Beweis, daß Zink in Lösung gegangen ist.

Durch diese stark sauren Eigenschaften unterscheidet sich die Säure $C_6H_8N_2O_3$ auch in charakteristischer Weise von anderen Säuren ähnlicher Konstitution. Die Barbitursäure z. B., deren saure Eigenschaften auf dem Vorhandensein von einer CH_2- und von zwei NH-Gruppen beruhen, ist wohl imstande, kohlensaure Salze sowie Acetate zu zersetzen und mit Alkaloïden zu Salzen zusammenzutreten, vermag aber nicht metallisches Zink zu lösen.

Von den Salzen der Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$, wurden folgende dargestellt:

Kaliumsalz, $C_6H_7KN_2O_3 + 2H_2O$.

Eine heiße weingeistige Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge versetzt und in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Es blieb eine weiße kristallinische Masse zurück, welche zwecks Reinigung

in kaltem Alkohol gelöst wurde; die Lösung wurde nach dem Filtrieren durch Ätherzusatz zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und zunächst mit Ätherweingeist und dann mit Äther ausgewaschen. Es resultierten so feine, weiße Kriställchen, welche in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in Äther unlöslich waren. Wie die Analyse zeigte, kristallisierte das Salz mit 2 Mol. Kristallwasser.

I. 0,1354 g Substanz verloren beim Erhiten auf 100° 0,0212 g H_2O = 15,65 % H_2O.

II. 0,0858 g der wasserhaltigen Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0326 g K_2SO_4 = 0,0146 g K = 17,06 % K.

Berechnet für die Formel $C_6H_7KN_2O_3 + 2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O	= 15,64	15,65	— %
K	= 16,96	—	17,06 „.

Ammoniumsalz, $C_6H_7NH_4N_2O_3$.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem eine alkoholische Lösung der Säure mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak versetzt wurde. Durch Zusatz von Äther wurde das Salz aus dieser Lösung ausgefällt. Gereinigt wurde die Verbindung dadurch, daß sie nochmals in Alkohol gelöst und durch Äther ausgefällt wurde. Das Ammoniumsalz kristallisiert in Form kleiner, weißer Blättchen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Das Salz schmilzt bei 187° unter lebhafter Zersetzung.

0,1220 g Substanz gaben 0,1884 g CO_2 = 0,05138 g C = 42,11 % C und 0,0662 g H_2O = 0,00735 g H = 6,03 % H.

Berechnet für die Formel $C_6H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
C_6	= 72 = 41,62	42,11 %
H_{11}	= 11 = 6,35	6,03 „
N_3	= 42 = 24,26	— „
O_3	= 48 = 27,75	— „.

Silbersalz, $C_6H_7AgN_2O_3$.

Eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit neutraler Lösung von Silbernitrat im Überschuß versetzt. Es schied sich ein weißer, etwas gallertartiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen bildete das Silbersalz ein weißes Pulver, welches

in Wasser und Alkohol unlöslich, in Ammoniak leicht löslich war.

0,0658 g Substanz gaben beim Veraschen 0,0270 g metallisches Ag = 41,03 % Ag.

Berechnet für die Formel $C_6H_7AgN_2O_3$:	Gefunden:
Ag = 41,06	41,03 %.

Kupfersalz, $(C_6H_7N_2O_3)_2Cu + 2H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine kochende, wäßrige Lösung der Säure nach und nach mit einer wäßrigen Aufschlämmung von frisch gefälltem Kupfercarbonat versetzt. Unter Entweichen von Kohlendioxyd nahm die Lösung zuerst eine gelbe, dann eine grasgrüne Farbe an. Es wurde so lange mit dem Zusatze von Kupfercarbonat fortgefahren, bis eine schwache, von unzersetztem Kupfercarbonat herrührende und beim Kochen nicht mehr verschwindende Trübung entstand. Diese Trübung wurde durch Zusatz einer kleinen Menge der Säure wieder beseitigt und die Lösung alsdann zur Kristallisation beiseite gestellt. Beim Erkalten schieden sich schön grasgrün gefärbte Kristallblättchen aus, welche gesammelt und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen wurden. Das Kupfersalz ist löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

I. 0,2476 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0216 g H_2O = 8,72 % H_2O.

II. Das getrocknete Salz gab beim Veraschen 0,0488 g CuO = 0,03793 g Cu = 15,32 % Cu.

Berechnet auf die Formel $(C_6H_7N_2O_3)_2Cu + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O = 8,80	8,72	— %
Cu = 15,40	—	15,32 „.

Anilinsalz, $C_6H_8N_2O_3.C_6H_5NH_2$.

Eine weingeistige Lösung von etwa 1 g der Säure wurde mit überschüssigem Anilin versetzt und im offenen Kolben so lange erhitzt, bis der Alkohol verdunstet war. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Äther versetzt, worauf sich ein kristallinisches Pulver ausschied. Dasselbe wurde gesammelt, mit Äther gewaschen und aus

wenig heißem Wasser umkristallisiert. Es wurde so das Anilinsalz in Form schwach rötlich gefärbter Kristallnadeln erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich waren. Das Salz schmolz bei 144° bis 145° unter Zersetzung.

0,0987 g Substanz gaben 0,2094 g CO_2 = 0,0571 g C = 57,85 % C und 0,0524 g H_2O = 0,00582 g H = 5,89 % H.

Berechnet für die Formel $C_6H_8N_2O_3.C_6H_5NH_2 = C_{12}H_{15}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{12}	= 144 = 57,83	57,85 %
H_{15}	= 15 = 6,02	5,89 „
N_3	= 42 = 16,86	— „
O_3	= 48 = 19,28	— „.

m-Toluidinsalz, $C_6H_8N_2O_3.C_6H_4(CH_3)NH_2$.

Dieses Salz wurde in analoger Weise gewonnen wie das eben beschriebene Anilinsalz. Es wurde ebenfalls aus wenig heißem Wasser umkristallisiert und auf diese Weise in Form weißer Kristallblättchen erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich waren; sie schmolzen bei 143° unter Zersetzung.

0,0987 g Subst. gaben 0,2156 g CO_2 = 59,57 % C und 0,0572 g H_2O = 0,00635 g H = 6,44 % H.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{13}	= 156 = 59,32	59,57 %
H_{17}	= 17 = 6,46	6,44 „
N_3	= 42 = 15,97	— „
O_3	= 48 = 18,25	— „.

Strychninsalz, $C_6H_8N_2O_3.C_{21}H_{22}N_2O_2$.

0,50 g der Säure und 1,1 g Strychnin wurden in heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit etwas Alkohol versetzt, um eine ölige Abscheidung des Salzes zu verhüten. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Strychninsalz in Form flacher, büschelförmig geordneter Nadeln aus, welche bei 188° unter Zersetzung schmolzen. Das Salz war leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

I. 0,1904 g Substanz gaben 0,4628 g CO_2 = 0,1262 g C = 66,28 % C und 0,1023 g H_2O = 0,0114 g H = 5,98 % H.

II. 0,1527 g Substanz gaben bei 20° und 762 mm Druck 15,5 ccm feuchten N = 0,017702 g N = 11,59 % N.

Berechnet für die Formel $C_{27}H_{30}N_4O_5$:		Gefunden: I.	II.
C_{27}	= 324 = 66,12	66,28	— %
H_{30}	= 30 = 6,12	5,98	— „
N_4	= 56 = 11,43	—	11,59 „
O_5	= 80 = 16,32	—	— „.

Eigenschaften der Methylsäure, $C_5H_6N_2O_3$.

Die aus Harnstoff und Cyanessigsäuremethylester entstehende Säure kristallisiert aus wäßriger Lösung in nahezu farblosen Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Auf 116° erhitzt, schmilzt die Säure unter Abgabe ihres Kristallwassers; im wasserfreien Zustande schmilzt sie erst bei 128° unter Zersetzung. Die Lösungsverhältnisse der Methylsäure sind etwas günstigere, als die der homologen Äthylsäure. In heißem Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther löst sie sich leicht auf und auch in kaltem Wasser ist sie relativ leicht löslich.

Die chemischen Eigenschaften der Methylsäure gleichen vollkommen denen der Äthylsäure. Eisenchlorid ruft in wäßrigen Lösungen der Säure die charakteristische Rotfärbung hervor, kohlensaure Salze werden von der Methylsäure unter Kohlendioxydentwicklung leicht gelöst, mit primären Aminen und Alkaloiden entstehen die betreffenden Salze und metallisches Zink wird ebenfalls von einer heißen Lösung der Säure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Auch die Methylsäure läßt sich unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator ohne weiteres titrieren, wie folgender Versuch bestätigt.

0,3742 g wasserfreie Säure verbrauchten 22,15 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge. Theoretisch mußten 22,14 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge verbraucht werden, da das Normalgewicht der Säure 142 ist.

Von der Methylsäure, $C_5H_6N_2O_3$, wurden folgende Salze dargestellt:

Kaliumsalz, $C_5H_5KN_2O_3$.

1 g Säure wurde in heißem Alkohol gelöst und diese Lösung allmählich mit alkoholischer Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Aus dieser Mischung kristallisierte beim Erkalten das Salz in kleinen Nadeln aus, deren Menge noch durch Zusatz von Äther zu der Mutterlauge vermehrt wurde. Durch Umkristallisieren aus wenig

heißem Alkohol wurde das Kaliumsalz in Form kleiner weißer Nadeln erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich waren.

0,2198 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1055 g K_2SO_4 = 0,0473 g K = 21,62 % K.

Berechnet für die Formel $C_5H_5KN_2O_3$:	Gefunden:
K = 21,73	21,62 %.

Ammoniumsalz, $C_5H_5NH_4N_2O_3$.

Dieses Salz wurde in derselben Weise aus der Methylsäure und alkoholischem Ammoniak gewonnen, wie die entsprechende Verbindung der Äthylsäure. Umkristallisiert wurde es ebenfalls durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther. Das Ammoniumsalz der Methylsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

0,0634 g Substanz gaben bei 20° und 768 mm Druck 14,4 ccm feuchten N = 0,01664 g N = 26,25 % N.

Berechnet für die Formel $C_5H_5NH_4N_2O_3$:	Gefunden:
N = 26,41	26,25 %.

Kupfersalz, $(C_5H_5N_2O_3)_2Cu + {}^1/_2 H_2O$.

Dieses Salz wurde in derselben Weise dargestellt wie das Kupfersalz der Äthylsäure. Es stellt hellgrün gefärbte Kristallblättchen dar, welche in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser, Alkohol und Äther aber unlöslich sind.

I. 0,2094 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0052 g H_2O = 2,48 % H_2O.

II. Das getrocknete Salz gab beim Veraschen 0,0470 g CuO = 0,0375 g Cu = 17,93 % Cu.

Berechnet für die Formel $(C_5H_5N_2O_3)_2Cu + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O = 2,53	2,48	— %
Cu = 17,93	—	17,93 „

Anilinsalz, $C_5H_6N_2O_3 . C_6H_5NH_2$.

In analoger Weise wie das Anilinsalz der Äthylsäure wurde auch dieses Salz durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1 g der Säure mit überschüssigem Anilin dargestellt. Der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende

Rückstand wurde mit Äther versetzt, wodurch das Anilinsalz kristallinisch abgeschieden wurde. Umkristallisiert wurde das Salz aus wenig Wasser und so in Form weißer Kristallblättchen erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther aber unlöslich waren. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 120°.

0,1153 g Substanz gaben 0,2380 g CO_2 = 0,06494 g C = 56,32 % C und 0,0544 g H_2O = 0,00604 g H = 5,25 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{11}	= 132 = 56,17	56,32 %
H_{13}	= 13 = 5,53	5,25 „.

m-Toluidinsalz, $C_5H_6N_2O_3.C_6H_4(CH_3).NH_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine weingeistige Lösung von 1 g der Säure mit überschüssigem m-Toluidin auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Alkohol verdunstet war. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten mit etwa 30 ccm Äther aufgenommen, und aus dieser ätherischen Lösung schied sich allmählich das m-Toluidinsalz in feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln ab, die, wie die Analyse zeigte, völlig rein waren und deshalb nicht umkristallisiert zu werden brauchten. Das m-Toluidinsalz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther. Es schmilzt bei 120° bis 121° unter Zersetzung.

0,1166 g Substanz gaben 0,2486 g CO_2 = 0,0678 g C = 58,14 % C und 0,0581 g H_2O = 0,00645 g H = 5,53 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{12}	= 144 = 57,83	58,14 %
H_{15}	= 15 = 6,02	5,53 „.

Strychninsalz, $C_5H_6N_2O_3.C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Dieses Salz wurde aus 1,1 g Strychnin und 0,57 g der Säure in derselben Weise dargestellt, wie die analoge Verbindung der Äthylsäure. Es stellt weiße, flache Nadeln dar, welche bei 211° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther aber schwer löslich sind.

I. 0,1256 g Substanz gaben 0,3023 g CO_2 = 0,08244 g C = 65,64 % C und 0,0657 g H_2O = 0,0073 g H = 5,81 % H.

II. 0,1528 g Substanz gaben bei 22° und 755 mm Druck: 16,2 ccm feuchten N = 0,0181 g N = 11,88 % N.

Berechnet für die Formel $C_{28}H_{28}N_4O_5$:		Gefunden: I.	II.
C_{28}	= 312 = 65,55	65,64	— %
H_{28}	= 28 = 5,88	5,81	— „
N_4	= 56 = 11,74	—	11,88 „.

Konstitution der aus Harnstoff und Cyanessigsäureestern entstehenden Säuren.

Die Untersuchung der beiden Säuren hat ergeben, daß dieselben durch Addition je eines Moleküls Cyansäure und Cyanessigester entstehen, und daß die Estergruppen $-COOCH_3$ bezw. $-COOC_2H_5$ noch unverändert in dem Molekül der Säure enthalten sind.

Betrachtet man nun die Konstitutionsformeln des Cyanessigesters und der Cyansäure

$$N{\equiv}C{-}CH_2COOR \quad \text{und} \quad O{=}C{=}NH,$$

so erscheint eine Addition der Cyansäure an die Cyangruppe als die wahrscheinlichste Möglichkeit. Diese Reaktion läßt sich gewissermaßen vergleichen mit der Bildung von Harnstoffen aus Cyansäure und Aminbasen. Man kann nämlich den Cyanessigester ganz ungezwungen als ein tertiäres Amin ansehen, in welchem die drei Wertigkeiten des Stickstoffs nicht durch drei einzelne Radikale, sondern zusammen durch das dreiwertige Radikal $\equiv C{-}CH_2COOR$ ersetzt sind. Nun entstehen bekanntlich aus Aminen durch Addition von Cyansäure Harnstoffe, z. B.:

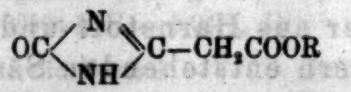
$$NH_2C_2H_5 + CONH = CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NH_2\end{matrix},$$

$$NH(C_2H_5)_2 + CONH = CO\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NH_2\end{matrix}.$$

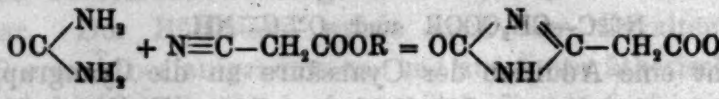
Hierbei wandert das nicht substituierte Wasserstoffatom der Aminbase an das Stickstoffatom der Cyansäure.

In ganz analoger Weise kann man nun auch annehmen, daß die Cyansäure mit dem Cyanessigester in der Weise reagiert, daß ein Harnstoff entsteht, in welchem die beiden Wasserstoffatome der einen und ein Wasserstoffatom der

zweiten NH_2-Gruppe zusammen durch den dreiwertigen Rest $\equiv C-CH_2.COOR$ ersetzt sind, indem diejenige der drei Bindungen der $N\equiv C$-Gruppe, welche der Bindung des Stickstoffs des Diäthylamins mit dem Wasserstoffatom entspricht, aufgelöst wird und dafür eine Bindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoffatom der Cyansäure eintritt, so daß also ein cyklischer Harnstoff von der Formel

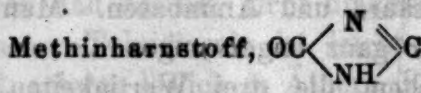


entsteht. Dieser Annahme entspricht auch die Entstehung der Säuren durch Erhitzen von Harnstoff mit Cyanessigester, da ja sehr viele substituierte Harnstoffe ebenfalls durch Erhitzen von gewöhnlichem Harnstoff mit Aminbasen unter Abspaltung von Ammoniak erhalten werden können. Die beim Erhitzen von Harnstoff mit Cyanessigester auftretende Umsetzung würde sich also sehr einfach durch die Gleichung

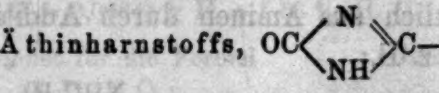


ausdrücken lassen.

Die Säuren können also aufgefaßt werden als



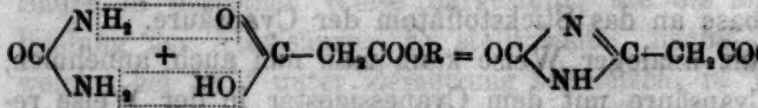
in welchem das Wasserstoffatom der CH-Gruppe durch den Rest $-CH_2COOR$ ersetzt ist, oder als Carbonsäureester eines



also als Carboxymethyl- bezw. Carboxyäthyläthinharnstoff.

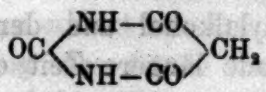
Die stark sauren Eigenschaften der beiden Verbindungen entsprechen durchaus denjenigen anderer cyklischer Harnstoffe.

Man kann die Säuren ferner auch als Harnstoffderivate von Monoalkylestern der Malonsäure auffassen;



Auch diese Annahme erklärt sehr gut den Säurecharakter der Verbindungen, da dieselben ja nach dieser Auffassung

in naher Beziehung zum Malonylharnstoff, der Barbitursäure



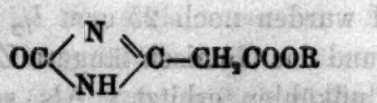
stehen.

Die Frage, ob der Säurecharakter der neuen Verbindungen auf der Gegenwart der CH_2-Gruppe oder der NH-Gruppe beruht, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Als Träger des Säurecharakters der Barbitursäure können die NH-Gruppen oder die CH_2-Gruppe angesehen werden, während die sauren Eigenschaften der Parabansäure

nur auf das Vorhandensein der NH-Gruppen zurückgeführt werden können.

Für die neuen Säuren liegt danach die Möglichkeit vor, daß der Säurecharakter sowohl durch die CH_2-Gruppe, als durch die NH-Gruppe bedingt sein kann.

Die im nachstehenden beschriebenen Versuche sollen nun dazu dienen, Beweise für die Richtigkeit der für die Säuren aufgestellten Formel



zu liefern und die Eigenschaften dieser Vertreter einer neuen Klasse chemischer Verbindungen nach Möglichkeit festzustellen.

Es wurde zu diesem Zwecke zunächst versucht, ein Äthylderivat der Äthylsäure $C_6H_8N_2O_3$ darzustellen, um zu ermitteln, ob der Säurecharakter auf die NH-Gruppe oder die CH_2-Gruppe zurückzuführen ist.

3 g der Säure wurden in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und diese Lösung mit 3 g Jodäthyl im geschlossenen Rohr im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnte jedoch nur die ursprüngliche Säure wieder isoliert werden; ein Derivat hatte sich nicht gebildet. Auch längeres Erhitzen der Komponenten führte zu keinem besseren Resultat.

In der Hoffnung, mit Hilfe des Silbersalzes zum Ziele zu gelangen, wurden 0,7 g des Silbersalzes in einem geschlossenen Rohr mit etwas Äthylalkohol und der berechneten Menge Jodäthyl im Wasserbade längere Zeit erhitzt. Obgleich sich allerdings etwas Jodsilber ausgeschieden hatte, so konnte in der Reaktionsflüssigkeit nach Beseitigung des überschüssigen Jodäthyls doch keine andere organische Verbindung, als die ursprüngliche Säure nachgewiesen werden. Auch bei wiederholten Versuchen wurde nichts anderes erhalten.

Es gelang also nicht, ein Äthylderivat der Äthylsäure darzustellen.

Verseifung der Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Da die Säure eine Carboxäthylgruppe enthält, so war es denkbar, durch vorsichtige Verseifung der Säure mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Alkohol zu einer neuen, voraussichtlich zweibasischen Säure zu gelangen. Um kontrollieren zu können, wie weit die Verseifung fortgeschritten war, wurde der Versuch quantitativ ausgeführt. Es wurden 0,8125 g der Säure in Alkohol gelöst, die Lösung mit Phenolphtalein versetzt und dann mit $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Es waren hierzu 10,35 ccm notwendig. Hierauf wurden noch 25 ccm $^1/_2$ n-alkoholische Kalilauge zugesetzt und das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Als schließlich die überschüssige Lauge zurücktitriert wurde, zeigte sich, daß genau 25 ccm $^1/_2$ n-Salzsäure verbraucht wurden. Auf diese Weise war also keine Verseifung zu erzielen.

Bei einem zweiten quantitativen Versuche wurde nach Titration der Säure wiederum eine bestimmte Menge alkoholische Kalilauge zugesetzt, jetzt aber die größte Menge des Alkohols verdampft und der Rückstand unter ständigem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach kurzer Zeit schon trat Ammoniakentwicklung ein, welche bis zum Schluß der Verseifung anhielt und welche die quantitative Durchführung des Versuches unmöglich machte. Nach beendigter Verseifung war in der Flüssigkeit neben Kaliumhydroxyd und etwas Kaliumcarbonat hauptsächlich essigsaures Kalium vorhanden, welches sowohl durch die Kakodylreaktion,

als auch durch Bildung von Essigester mittels konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol nachgewiesen werden konnte. Die Bildung der Essigsäure erklärt sich auf folgende Weise. Durch vollständige Verseifung der Säure entsteht neben Alkohol, Ammoniak und Kohlensäure Malonsäure, welche schließlich in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfällt:

$$OC\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C-CH_2COOC_2H_5 + 4H_2O$$

$$= CO_2 + 2NH_3 + C_2H_5OH + CH_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix},$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} = CO_2 + CH_3COOH.$$

Der Versuch ergab also, daß eine partielle Verseifung der Säure durch Laugen nicht ausführbar ist.

Einwirkung von Ammoniak auf die Äthylsäure.

Da die Möglichkeit vorlag, die Estergruppe $-COOC_2H_5$ in die Säureamidgruppe $-CONH_2$ überzuführen, wurde die Einwirkung von Ammoniak auf die Säure untersucht.

Es wurden zu diesem Zwecke etwa 2 g der Säure mit 20 ccm 10 prozent. Ammoniakflüssigkeit im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Da hierbei jedoch keine Einwirkung stattgefunden hatte, so wurde das Gemisch noch etwa 2—3 Stunden lang im Schießofen auf 140° erhitzt. Als hiernach der Inhalt des Rohres untersucht wurde, ergab sich, daß nach dem Verdunsten des Ammoniaks und des Wassers nur kohlensaures und essigsaures Ammon zurückblieben. Es muß deshalb angenommen werden, daß auch dieser Versuch in derselben Weise wie die Verseifung mit Kaliumhydroxyd verlaufen war.

Da es auf diese Weise also nicht möglich war, die $-OC_2H_5$-Gruppe der Säure durch die NH_2-Gruppe zu ersetzen, so wurde versucht, zu diesem Säureamide durch Erhitzen von Cyanacetamid und Harnstoff zu gelangen. Es wurde hierbei in derselben Weise verfahren wie beim Erhitzen von Cyanessigester und Harnstoff, jedoch wurde nicht das gewünschte Resultat erzielt. Die Lösung der Schmelze gab zwar mit Eisenchlorid eine geringe Rotfärbung, so daß also

anscheinend eine kleine Menge einer der Säure analogen Verbindung entstanden war, es gelang aber nicht, diese Verbindung zu isolieren.

Einwirkung von Salzsäure auf die Äthylsäure.

Etwa 1 g der Säure wurde in einem schräg stehenden, mit einem Trichter verschlossenen Kolben mit 25 prozent. Salzsäure erhitzt. Schon nach etwa $2^1/_2$ Stunden war in einer Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid die Äthylsäure nicht mehr nachzuweisen, und als jetzt die Säure abgedampft wurde, blieb ein Rückstand, der, wie die Untersuchung zeigte, nur aus Chlorammonium bestand. Um festzustellen, ob beim Kochen mit Salzsäure sämtlicher Stickstoff der Säure in Form von Ammoniak abgespalten wird, wurde der Versuch quantitativ wiederholt.

0,9994 g der Äthylsäure lieferten nach dreistündigem Kochen mit Salzsäure, Abdampfen der Flüssigkeit und Trocknen des Rückstandes bei 100° 0,6696 g NH_4Cl = 0,1752 g N = 17,60 % N.

Die Säure der Formel $C_6H_8N_2O_3$ enthält 17,94 % N. Es war somit erwiesen, daß sämtlicher, in der Säure enthaltener Stickstoff durch das Kochen mit Salzsäure in Ammoniak übergeführt war.

Um ganz sicher zu gehen, daß in dem beim Abdampfen der Salzsäure erhaltenen Rückstande auch tatsächlich reines Chlorammonium vorlag, wurde derselbe in 100 ccm Wasser gelöst und 10 ccm dieser Lösung = 0,06696 g Rückstand mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung titriert. Es waren hierzu 12,5 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung notwendig. Da 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ 0,00535 g NH_4Cl entspricht, so waren 12,5 . 0,00535 g = 0,06687 g NH_4Cl in 10 ccm gefunden worden, und damit der Beweis geliefert, daß der Rückstand aus reinem Chlorammon bestand.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Äthylsäure.

Verdünnte Salpetersäure schien bei vorsichtigem Erwärmen auf die Säure unter Bildung eines Nitrokörpers einzuwirken. Wenigstens erlitt die salpetersäurehaltige Flüssigkeit auf Zusatz von Alkalien eine Gelbfärbung. Auf keine Weise war es

jedoch möglich, den enstandenen Nitrokörper zu isolieren. Beim Eindampfen der salpetersäurehaltigen Lösung hinterblieb ein Rückstand, der aus salpetersaurem und oxalsaurem Ammon bestand. Weiteres Erhitzen der Äthylsäure bezw. des Nitrokörpers mit Salpetersäure hatte also eine vollständige Zerstörung der Verbindung herbeigeführt.

Einwirkung von Benzaldehyd und Formaldehyd auf die Äthylsäure.

Wie J. Carrick[1]) erwähnt, ist es möglich, durch Kondensation von Benzaldehyd und Cyanessigester zu einem substituierten Zimtsäureester zu gelangen. Da in der Äthylsäure noch die CH_2-Gruppe des Cyanessigesters enthalten war, so lag die Möglichkeit vor, auch durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Säure ein Kondensationsprodukt zu erhalten. Jedoch sowohl bei Anwendung von getrocknetem Salzsäuregas, als auch bei Benutzung von metallischem Natrium bezw. von Natriumalkoholat als Kondensationsmittel verlief dieser Versuch negativ. Es muß deshalb angenommen werden, daß dem Cyanessigester durch die Anlagerung der Cyansäure die Fähigkeit, sich mit Benzaldehyd zu kondensieren, genommen ist.

Ebenso mißlang es, eine Verbindung zwischen Formaldehyd und der Äthylsäure zu erzielen.

Auch die

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Äthylsäure

führte zu keinem Ergebnis.

Einwirkung von Brom auf die Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Bromwasser verschwand die gelbe Färbung, so daß angenommen werden konnte, daß eine durch Brom substituierte Verbindung entstand. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde, weil die freie Säure zu schwer löslich ist, eine Lösung des Kaliumsalzes der Säure mit Bromwasser im Überschuß versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers, wobei auch

[1]) Ber. 23, R. 635.

das überschüssige Brom sich verflüchtigte, blieb ein farbloser, öliger Rückstand von schwachem Geruch, aus welchem sich nach einigem Stehen farblose Kristalle in geringer Menge abschieden. Da diese Kristalle anscheinend aus unveränderter Säure bestanden, wurde der Rückstand mit Äther wieder aufgenommen und mit einer Lösung von Natriumcarbonat ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Flüssigkeit konnte durch Ansäuern mit Salzsäure eine kleine Menge der ursprünglichen Säure wieder abgeschieden werden, während der Äther beim Verdunsten wieder einen öligen Rückstand hinterließ, welcher aber nun einen äußerst stechenden Geruch zeigte. Nach kurzer Zeit schieden sich aus dem Öl wieder farblose Kristalle ab, welche von dem Öl nicht getrennt werden konnten, so daß es nicht gelang, die kristallinische Verbindung oder das Öl in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Um wenigstens feststellen zu können, wieviel Brom ein Molekül der Säure zu binden vermag, wurde folgender Versuch angestellt.

1,0066 g der Säure wurden mit Hilfe von etwas Natronlauge in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 100 ccm einer Kaliumbromat und Kaliumbromid enthaltenden Bromsalzlösung, wie sie zur Titration von Phenol angewendet wird, versetzt und der Mischung etwa 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch aus den Bromsalzen eine bestimmte Menge Brom freigemacht wurde. Nach etwa 5 Minuten wurde versucht, das überschüssige Brom, welches nicht von der Säure absorbiert war, zu bestimmen, indem die nach Zusatz von Jodkalium ausgeschiedene äquivalente Menge Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung titriert wurde. Es waren hierzu 30,15 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung notwendig. Genau so viel Thiosulfatlösung wurde auch bei Titration eines blinden Versuches gebraucht, bei welchem 100 ccm Bromsalzlösung nur mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Jodkalium versetzt wurden.

Es stellte sich also das überraschende Resultat heraus, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung der Äthylsäure die ganze Menge Brom, welche zur Anwendung gelangte, wieder gefunden war, obgleich schon durch den Augenschein wahrgenommen werden konnte, daß ein Teil des freien Broms verschwunden war, denn die Flüssigkeit zeigte deutlich eine weniger intensive Färbung, als bei dem blinden Versuch. Es mußte deshalb angenommen werden, daß das Brom von der Säure nur sehr locker gebunden oder addiert wird, so daß es

bei der Behandlung mit Jodkalium wieder abgespalten wird. Es zeigte sich auch, daß die oben erwähnte, durch Ausschüttelung mit Äther erhaltene ölige Verbindung aus Jodkalium Jod frei machte, ohne daß in derselben durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform freies Brom nachweisbar war.

Um die Menge des von der Säure aufgenommenen Broms zu bestimmen, wurde der oben beschriebene Versuch in folgender Weise modifiziert. Die Mischung der Säurelösung mit der Bromsalzmischung und der konzentrierten Schwefelsäure wurde in einem Meßzylinder vorgenommen und das überschüssige Brom durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Ein aliquoter Teil der wäßrigen Flüssigkeit, deren Gesamtmenge abgelesen wurde, wurde durch ein trockenes Filter filtriert, eine bestimmte Menge des Filtrats mit Jodkalium versetzt und das hierdurch aus der völlig farblosen Flüssigkeit ausgeschiedene Jod titriert.

Das Ergebnis dieses Versuches war folgendes:

Angewendet: 10 ccm Säurelösung = 0,10066 g der Säure. Gesamtmenge der wäßrigen Flüssigkeit nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff: 117,5 ccm.

50 ccm der wäßrigen Flüssigkeit verbrauchten nach Zusatz von Jodkalium 5,50 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods.

Hieraus berechnet sich die Menge der Natriumthiosulfatlösung für die Gesamtmenge der wäßrigen Flüssigkeit zu 12,925 ccm gleich 0,1032 g Brom.

Es zeigte sich also, daß 0,10066 g der Säure nach der Behandlung mit Brom und Beseitigung des überschüssigen Broms aus Jodkalium so viel Jod frei machten, als 0,1032 g Brom entspricht. Die Menge des von der Säure addierten Broms berechnet sich hiernach zu 102,4 %. Es entspricht diese Menge Brom genau einer Addition von zwei Atomen Brom an ein Molekül der Säure, welche theoretisch 102,5 % Brom verlangt.

Um festzustellen, ob etwa ein Teil des bromierten Körpers in den Schwefelkohlenstoff übergeht, wurde bei einem anderen Versuch die Menge der angewendeten Säure verdoppelt, die Menge des Schwefelkohlenstoffs aber nicht verändert.

Angewendet: 20 ccm der Säurelösung = 0,20132 g der Säure.

Gesamtmenge der wäßrigen Flüssigkeit nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff: 127,0 ccm.

50 ccm derselben verbrauchten nach Zusatz von Jodkalium 10,2 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods.

Hieraus berechnet sich die Menge der Thiosulfatlösung für die Gesamtmenge der wäßrigen Flüssigkeit zu

25,9 ccm = 0,2072 g Brom = 102,8 % Brom.

Auch dieser Versuch ergab Addition von 2 Atomen Brom gleich 102,5 % Brom.

Es war also anzunehmen, daß ein Körper von der Formel $C_6H_8N_2O_3Br_2$ entstand, eine analoge Verbindung also, wie sie Säureamide bei der Finwirkung von Brom liefern. Es liegt allerdings auch die Möglichkeit vor, daß nicht zwei Atome Brom addiert sind, sondern nur eins in der NH-Gruppe für das Wasserstoffatom eingetreten ist, ähnlich wie Säureamide Verbindungen der Formel RCONHBr liefern. Diese Bromamide machen nämlich auch aus Jodkalium Jod frei, und zwar macht das eine Bromatom bei Gegenwart von Schwefelsäure aus Jodkalium zwei Atome Jod frei, wie sich aus der folgenden Gleichung ergibt:

$$RCONHBr + 2HJ + H_2O = RCONH_2 + HBr + H_2O + 2J.$$

Für die Bildung einer Verbindung mit dem Brom in der NH-Gruppe spricht die Tatsache, daß die mit Äther isolierte Bromverbindung nicht direkt freies Brom abgibt, während Additionsprodukte mit zwei Atomen Brom leicht freies Brom abgeben würden. Eine sichere Entscheidung dieser Frage erwies sich als unmöglich wegen der leichten Zersetzbarkeit der Bromverbindung.

Die

Einwirkung von Brom auf die Methylsäure, $C_5H_6N_2O_3$,

verlief in analoger Weise, wie bei der homologen Äthylsäure. Auch hier gelang es nicht, eine analysenreine Bromverbindung zu isolieren, wohl aber wurde mit Hilfe der beschriebenen Versuche festgestellt, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Methylsäure entweder zwei Bromatome addiert werden, oder ein Bromatom für das Wasserstoffatom der NH-Gruppe eintritt.

(Schluß folgt.)

Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-m-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat;

von

J. Tröger, W. Hille und **P. Vasterling.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einer früheren Mitteilung[1]) hat der Eine von uns, gemeinsam mit W. Hille, die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin beschrieben, über dessen Konstitution wir damals noch nicht im Klaren waren. Um einen Einblick in die Konstitution dieser eigenartigen Verbindung zu erhalten, haben wir diese früheren Versuche fortgesetzt und schließlich auch analoge Versuche mit dem Anilin ausgeführt. Obgleich nun auch diese neueren Versuche noch zu keinem endgiltigen Abschluß gekommen sind, sollen doch in Folgendem unsere bisherigen Ergebnisse mitgeteilt werden, da infolge äußerer Gründe die gemeinsame Weiterbearbeitung dieses Themas einstweilen hinausgeschoben werden mußte.

I. Einwirkung von SO_2 auf Diazo-m-toluolchlorid. Diazotiert man m-Toluidin in der üblichen Weise und leitet dann etwa $^1/_2$—1 Tag lang einen langsamen SO_2-Strom in die gut gekühlte Diazolösung ein, so erhält man eine blutrote, stark voluminöse Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 ein blutrotes, amorphes Pulver bildet. Durch Umsetzung mit essigsaurem Kalium erhält man hieraus das Kaliumsalz der ursprünglichen Verbindung. Das durch Umkristallisieren gereinigte Kaliumsalz gibt beim Eintragen in Salzsäure schließlich die freie Sulfonsäure, als welche sich das blutrote Produkt erweist, welches durch Einwirkung von SO_2 auf Diazo-m-toluolchlorid entsteht. Wie in der früheren Mitteilung bereits bemerkt, ist

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 297.

die Farbe des kristallinischen Reaktionsproduktes eine andere, als die des ursprünglichen voluminösen Rohproduktes. Leider verträgt die Sulfonsäure das Erwärmen auf 100° nicht, so daß ein Trocknen des voluminösen Rohproduktes im Luftbade selbst bei Temperaturen von 80°—90° nicht anzuraten ist. Die Analyse der Sulfonsäure in amorpher, sowie in kristallinischer Form ergab als Mittelwerte einer großen Anzahl von Bestimmungen, die mit Produkten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden,

$$C = 52{,}7 \quad H = 5{,}16 \quad N = 17{,}14 \quad S = 10{,}6\ \%.$$

Auf Grund dieser Zahlen, sowie der Analysen des Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Baryumsalzes ergibt sich für die Sulfonsäure die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_3N_4S = C_{14}H_{15}N_4(SO_3H)$. Auch die Menge der beim Erhitzen der Sulfonsäure mit HCl abgespaltenen H_2SO_4 entspricht nach früheren Versuchen der vorstehenden Formel. Spaltet man die SO_3H-Gruppe mit Wasser und HCl ab, so erhält man H_2SO_4 als Spaltungsprodukt, während Erhitzen der Sulfonsäure mit verdünntem Alkali eine Abspaltung der SO_3H-Gruppe als Alkalisulfit zur Folge hat, da beim nachherigen Ansäuern der längere Zeit mit verdünntem Alkali in der Wärme behandelten Sulfonsäure SO_2 auftritt. Diese leichte Abspaltbarkeit der SO_3H-Gruppe spricht aber dagegen, daß diese Gruppe dem Toluolkern angehört. Wir vermuten daher, daß es sich in der roten Sulfonsäure um eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_7N{=}N.C_7H_6NH.NH.SO_3H$ handeln könne. Um diese Frage nach Möglichkeit zu entscheiden, haben wir die freie Sulfonsäure mit $SnCl_2$ reduziert und die Spaltungsprodukte untersucht. In der Annahme, daß es sich um eine Hydrazinsulfonsäure handle, haben wir auch das Verhalten des Kaliumsalzes der Sulfonsäure gegen HgO geprüft.

Reduktion und Spaltung der Sulfonsäure, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Zu diesem Zwecke trägt man die freie Sulfonsäure in eine gelinde erwärmte, sehr konzentrierte salzsaure Zinnchlorürlösung ein. Die blutrote Farbe der Sulfonsäure verschwindet und man erhält eine farblose Flüssigkeit, voraus-

gesetzt, daß das Reduktionsmittel in hinreichender Menge vorhanden war. Nach vollendeter Umsetzung entzinnt man die stark mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit mittels H_2S und dampft das Filtrat von Schwefelzinn möglichst weit ab. Wird der so resultierende Rückstand von gemischten Chlorhydraten nach dem Alkalisieren mit NaOH der Wasserdampfdestillation unterworfen, so gehen m-Toluidin sowie NH_3 in das Destillat über. Dampft man das gesamte Destillat nach Zufügen eines Salzsäureüberschusses zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt diese alkoholische Lösung mit Äther, so gelangt das Chlorammon zur Abscheidung. Eine quantitative titrimetrische Chlorbestimmung lehrte, daß reines Chlorammon vorlag. Nach der Abscheidung des Chlorammons versuchten wir durch sorgfältiges Trocknen des von neuem mit Wasserdampf destillierten m-Toluidins ein NH_3-freies Produkt zu erhalten, doch fielen die für das Chlorhydrat des m-Toluidins ermittelten Chlorwerte immer noch infolge geringer Chlorammonbeimengung etwas zu hoch aus, so daß wir zur weiteren Identifizierung des m-Toluidins uns der im Handbuch von Beilstein angegebenen Chlorkalkprobe bedienten, welche denn auch zu einem positiven Ergebnis führte. Nach dem Abtreiben des Ammoniaks und m-Toluidins aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf verbleibt aber ein nicht mit Wasserdampf flüchtiger basischer Anteil. Um diesen der alkalischen Flüssigkeit zu entziehen, wird der auf ein geringes Volumen eingeengte alkalische Rückstand so lange mittels eines Perforators mit Ätherdampf behandelt, bis Äther der alkalischen Flüssigkeit nichts mehr entzieht (Wiederholtes Ausschütteln mit kaltem Äther ist nicht ausreichend). Nach Verdunsten des Äthers hinterläßt das Ätherextrakt einen dunklen öligen Rückstand. Derselbe besteht aus einem Diamin, löst sich glatt in Salzsäure und liefert sowohl in salzsaurer Lösung mit $FeCl_3$ in Gegenwart von H_2S, als auch mit salzsaurem m-Toluidin und $FeCl_3$ einen blauen Farbstoff. Es scheint, wofür auch die nachstehende Analyse des Chlorhydrates spricht, ein Toluylendiamin, $C_7H_6(NH_2)_2$, vorzuliegen.

Zur Analyse des Amins wurde dasselbe mit HCl abgedampft und in dem hierbei resultierenden Chlorhydrat der Chlorgehalt ermittelt.

0,1300 g Chlorhydrat gaben 0,1916 g AgCl = 36,46 % Cl, während ein Chlorhydrat von der Formel $C_7H_8(NH_2HCl)$ = 36,4 % Cl verlangt.

Welches von den sechs möglichen Toluylendiaminen vorliegt, vermochten wir vorläufig nicht zu entscheiden, da die Isolierung dieses Amins ziemliche Schwierigkeiten bietet. Doch ist anzunehmen, daß eine p-Verbindung vorliegt, da ein analoger Reduktionsversuch mit dem weiter unten beschriebenen, aus Anilin bereiteten Indikator als Diamin das p-Phenylendiamin liefert.

Bei der oben geschilderten Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung läßt sich aber in der Reduktionsflüssigkeit vor dem Entzinnen noch Schwefelsäure nachweisen, so daß somit die Reduktion zu folgenden Spaltungsprodukten — Ammoniak, m-Toluidin, Toluylendiamin, Schwefelsäure — geführt hat. Die Spaltung und Reduktion könnte somit unter der Voraussetzung, daß die von uns mit allem Vorbehalt gegebene Konstitutionsformel richtig ist, nach folgendem Schema verlaufen sein:

$$C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.NH.SO_3H + H_2O + H_6 = C_7H_7.NH_2 + NH_2C_7H_6NH_2 + NH_3 + H_2SO_4.$$

Oxydation des Kaliumsalzes der Sulfonsäure, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, mit HgO.

Läßt man auf die heiße wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der Sulfonsäure frisch gefälltes gelbes HgO so lange einwirken, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Säurezusatz nicht mehr rot gefärbt wird, so ist die Oxydation beendet und die heiß filtrierte, nicht zu verdünnte wäßrige Lösung scheidet das gut kristallisierende Kaliumsalz des Oxydationsproduktes aus. Wird gelbes, frisch bereitetes HgO angewandt, so erfolgt die genannte Oxydation sehr prompt und beim Eintragen von HgO schwärzt oder bräunt sich dieses sofort infolge seiner Reduktion zu Hg. Das aus dem heißen wäßrigen Filtrat beim Erkalten sich abscheidende Kaliumsalz bildet sehr leichte rotgelbe, federartige Kristalle, deren gelb gefärbte wäßrige Lösung auf Säurezusatz sich nicht mehr färbt, also das hohe Tinktionsvermögen der ursprünglichen

freien Sulfonsäure[1]) vollständig verloren hat. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird das Kaliumsalz gereinigt. Das bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Kaliumsalz des Oxydationsproduktes wurde analysiert und führte zur Formel $C_{14}H_{13}O_3N_4SK$. Zur Elementaranalyse wurde das Salz, mit chromsaurem Blei gemischt, verbrannt.

I. 0,1127 g Substanz gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0259 g K_2SO_4 = 10,3 % K.
II. 0,0865 g Salz gaben 0,0085 g K_2SO_4 = 10,43 % K.
III. 0,1926 g Salz gaben 0,0478 g K_2SO_4 = 11,12 % K.
IV. 0,0510 g Salz gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,0880 g CO_2 und 0,0160 g H_2O, entsprechend 47,06 % C und 3,48 % H.
V. 0,1318 g Substanz gaben 0,2290 g CO_2 und 0,0400 g H_2O, entsprechend 47,38 % C und 3,37 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}O_3N_4SK$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
C_{14} = 168 = 47,19		—	—	—	47,06	47,38	%
H_{13} = 13 = 3,65		—	—	—	3,48	3,37	„
O_3 = 48 = 13,48		—	—	—	—	—	„
N_4 = 56 = 15,73		—	—	—	—	—	„
S = 32 = 8,99		—	—	—	—	—	„
K = 39 = 10,95		10,3	10,43	11,12	—	—	„.
356	99,99.						

Die Analyse spricht dafür, daß HgO der ursprünglichen Verbindung zwei Wasserstoffatome entzogen hat, somit die Reaktion unter der Annahme, daß die von uns oben angeführte Formel für das Reaktionsprodukt von SO_2 und Diazo-m-toluolchlorid die richtige ist, gemäß nachstehender Gleichung verlaufen ist:

$$C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3K + HgO = C_7H_7N:N.C_7H_6N:N.SO_3K + Hg + H_2O.$$

Zur weiteren Bestätigung der von uns angenommenen Formel haben wir aus obigem Kaliumsalze noch das Silber- sowie das Baryumsalz bereitet. Während das nicht mit HgO oxydierte Kaliumsalz der Sulfonsäure ($C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H$) kein beständiges Silbersalz bildet, gelingt die Dar-

[1]) Das Kaliumsalz der nicht oxydierten Sulfonsäure ist, wie wir schon in unserer ersten Mitteilung gezeigt haben, ein sehr empfindlicher Indikator, den wir in der Zwischenzeit mit gutem Erfolge benutzt haben. Er ist gegen CO_2 und H_2S unempfindlich, wird aber durch längere Einwirkung von starken Ätzalkalien analog wie Methylorange zerstört.

stellung eines solchen aus dem mit HgO behandelten Kaliumsalze glatt, wenn man zu der heißen wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes Silbernitrat zufügt. Entweder sofort oder beim Erkalten scheidet sich das Silbersalz als ockerfarbener kristallinischer Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskope als eine, aus verästelten feinen Nädelchen bestehende kristallinische Masse zu erkennen gibt. Aus Wasser läßt sich das Silbersalz umkristallisieren. Beim Erhitzen im Luftbade zersetzt es sich. Die Analyse des Silbersalzes gab einen der Formel $C_{14}H_{13}O_3N_4SAg = C_7H_7N:NC_7H_6.N:N.SO_3Ag$ entsprechenden Silbergehalt.

I. 0,1156 g Substanz gaben 0,0291 g Ag = 25,18 % Ag.
II. 0,0575 g Substanz gaben 0,0145 g Ag = 25,22 % Ag.

Ein analog bereitetes Silbersalz bildete eine hellbraune, lockere, samtartige Masse, die beim Betrachten unter dem Mikroskope lange, spießige Kristallnadeln darstellte. Von diesem wurde außer der Silberbestimmung (II) auch noch eine Elementaranalyse ausgeführt.

III. 0,1092 g Substanz gaben 0,1590 g CO_2 und 0,0300 g H_2O, entsprechend 39,71 % C und 3,05 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}O_3N_4SAg$:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
C = 39,53	—	—	39,71 %
H = 3,06	—	—	3,05 „
Ag = 25,41	25,18	25,22	— „.

Die Analyse entspricht somit auch den Werten für die Formel $C_7H_7N:N.C_7H_6.N:N.SO_3Ag$. Aus dem Kaliumsalze wurden ferner noch durch Umsetzung mit $BaCl_2$ bezw. $CaCl_2$ das Baryum- bezw. Calciumsalz bereitet. Mit bloßem Auge betrachtet, bildet ersteres eine goldgelbe filzige Masse, unter dem Mikroskope erscheint es aus feinen Nädelchen bestehend, das Calciumsalz besteht gleichfalls aus mikroskopisch kleinen hellgelben Nadeln.

I. 0,1039 g des getrockneten Baryumsalzes gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0303 g $BaSO_4$ = 17,1 % Ba.
II. 0,0830 g Baryumsalz gaben 0,0261 g $BaSO_4$ = 17,1 % Ba.

Berechnet auf das Baryumsalz $(C_{14}H_{13}O_3N_4S)_2Ba$:	Gefunden:	
	I.	II.
Ba = 17,7	17,1	17,1 %.

0,1100 g des getrockneten Calciumsalzes gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0182 g $CaSO_4$ = 5,45 % Ca.

Berechnet auf die Formel $(C_{14}H_{13}O_3N_4S)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 5,92	5,45 %.

Abgesehen von den Analysen des Calcium- und Baryumsalzes, die etwas zu niedrige Werte ergaben, stimmen die Analysen der vorgenannten Salze gut auf die Formel von Salzen der Sulfonsäure:

$$C_7H_7N:N.C_7H_6N:N.SO_3H.$$

Daß es sich bei der oben geschilderten Behandlung mit HgO nur um eine Entziehung von 2 Wasserstoffatomen der Hydrazingruppe handelt, geht daraus hervor, daß man umgekehrt an obige Salze wieder 2 Wasserstoffatome anlagern kann und dann beim Ansäuern wieder zu der ursprünglichen roten Sulfonsäure gelangt, die als Einwirkungsprodukt von SO_2 auf Diazo-m-toluolchlorid entsteht. Eine solche Wasserstoffanlagerung gelingt leicht bei Einwirkung von H_2S oder besser von $(NH_4)_2S$ auf obige Salze. Alle diese Salze geben bei kurzer Behandlung mit $(NH_4)_2S$ und nachherigem Ansäuern die rote Sulfonsäure. Nachstehend sei die Umwandlung des Kaliumsalzes $C_7H_7N:N.C_7H_6N:N.SO_3K$ in das Kaliumsalz $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3K$ beschrieben, die gemäß der Gleichung stattfindet:

$$C_7H_7N:N.C_7H_6N:N.SO_3K + H_2S = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3K + S.$$

Reduktion des Kaliumsalzes $C_{14}H_{13}O_3N_4SK$ mit Schwefelammon. Das reine, durch Behandlung des Kaliumsalzes $C_{14}H_{15}O_3N_4SK + H_2O$ mit HgO gewonnene Kaliumsalz $C_{14}H_{13}O_3N_4SK$, dessen wäßrige Lösung durch Ansäuern keinerlei Rötung ergab, wurde in wäßriger Lösung bei gelinder Wärme mit Schwefelammon digeriert. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Schwefelammons entstand durch Zugabe von konzentrierter HCl eine blutrote Fällung. Um diese als die Sulfonsäure $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H$ zu charakterisieren, wurde die rote Fällung nach dem Absaugen und Auswaschen mittels essigsaurem Kalium und Wasser erhitzt und das aus dem heißen Filtrat abgeschiedene Kaliumsalz, welches alle Eigenschaften des früher schon beschriebenen Produktes zeigte, analysiert.

I. 0,1430 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0060 g H_2O, entsprechend 4,2 % H.

II. 0,1370 g bei 105° getrocknetes Salz gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0318 g K_2SO_4 = 10,40 % K.

Für 1 Mol. H_2O beträgt, entsprechend der Formel $C_{14}H_{15}O_3N_4SK + H_2O$, der Wassergehalt 4,78 % H_2O, während das wasserfreie Kaliumsalz 10,89 % K verlangt.

Die vorstehend verzeichneten Versuche ergeben also die auffallende Tatsache, daß die blutrote Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ durch Entziehung zweier Wasserstoffatome ihren Farbcharakter einbüßt und denselben durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome wieder erlangt. Während nun die blutrote Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ in Wasser so gut wie unlöslich ist und infolge dessen sich auch beim Ansäuern von sehr verdünnten Lösungen ihres Kaliumsalzes in blutroten Flocken abscheidet, scheint die Sulfonsäure des Oxydationsproduktes ($C_{14}H_{14}O_3N_4S$) viel leichter in Wasser löslich zu sein, da beim Ansäuern von mäßig konzentrierten Lösungen ihres Kaliumsalzes eine Abscheidung sich kaum bemerkbar macht. Bei Fortsetzung dieser Versuche muß die freie Sulfonsäure noch näher untersucht werden.

Einwirkung der Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ auf ammoniakalische Silberlösung sowie Fehlingsche Lösung. Hat durch die vorgehend beschriebenen Versuche unsere vorläufige Annahme, daß die Sulfonsäure eine Hydrazinsulfonsäure darstellt, schon in gewissem Sinne eine Bestätigung erfahren, so geschieht dies noch mehr durch Versuche, welche zeigen, wie stark reduzierend diese Sulfonsäure wirkt. Trägt man die blutrote, in Wasser so gut wie unlösliche Sulfonsäure in ammoniakalische Silberlösung ein, so tritt schon bei ganz gelinder Wärmezufuhr eine Reduktion des Ag_2O zu Ag ein unter Abscheidung eines prächtigen festhaftenden Silberspiegels. Reine Gefäße, sowie Glasgegenstände, die mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung kommen, erscheinen prächtig versilbert. Vermutlich wird zunächst die leicht abspaltbare Sulfonsäuregruppe austreten und das Hydrazin $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH_2$ dann reduzierend auf das Ag_2O einwirken. Nebenher entsteht ein ockergelbes Reaktionsprodukt, das durch Auskochen mit mäßig verdünnter Salpetersäure sich vom beigemengten Silber befreien läßt und nach dem Umkristallisieren dunkelgelbe Kristalle liefert, die unter dem Mikroskope als durchsichtige hellgelbe,

prächtig ausgebildete Kristalle erscheinen. Vorläufig vermögen wir noch keinen Aufschluß über die Zusammensetzung dieser Verbindung zu geben, doch sind bereits Versuche, die der eine von uns, gemeinsam mit Hrn. Dr. G. Warnecke ausführt, im Gange, um diese Reaktion aufzuklären, sowie auch andere Umsetzungsprodukte der Sulfonsäure mit Aldehyden eingehender zu studieren, und soll darüber möglichst bald berichtet werden.

Analog der ammoniakalischen Silberlösung scheint auch Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Kupferlösung auf die Sulfonsäure zu wirken.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$.

Übergießt man die rote Sulfonsäure mit wenig Alkohol, setzt etwas konzentrierte Schwefelsäure zu, und trägt, indem man das Gefäß, welches genanntes Gemisch enthält, am besten auf einer mäßig warmen Dampfapparatplatte stehen läßt, nach und nach festes pulverisiertes Natriumnitrit ein, so verschwindet sehr bald die rote Sulfonsäure und die Flüssigkeit färbt sich unter Abscheidung von schwefelsaurem Natrium dunkel orangerot. Nach mehrstündigem Stehen gießt man die Reaktionsflüssigkeit in viel Wasser und läßt längere Zeit stehen, damit das zunächst ölige Reaktionsprodukt fest wird. Alsdann saugt man das fest gewordene Produkt ab, wäscht es gut aus und kristallisiert es wiederholt aus Alkohol, da den Kristallen das Natriumsulfat hartnäckig anhaftet. Man erhält so, je nach der Konzentration der alkohoholischen Lösung, entweder kurze dunkelrote, gut ausgeblidete Prismen oder kleine orangerote Kristalle vom Schmelzp. 65°. Die neue Verbindung erwies sich als schwefel- und sauerstofffrei und besaß einen sehr hohen Stickstoffgehalt. Versuche, die Einwirkung von NOOH auf die Sulfonsäure in etwas normalerer Weise, z. B. durch Einleiten von N_2O_3 zu bewirken, erwiesen sich nicht als zweckmäßig.

Die Analyse[1]) der neuen Verbindung führte zu folgendem Ergebnis.

[1]) Bei den Stickstoffbestimmungen ist ein sehr inniges Mischen der Substanz mit pulverförmigem CuO und sehr langsames Verbrennen nötig, da sonst neben N unverbrannte Kohlenwasserstoffe leicht auftreten.

I. 0,1806 g Substanz gaben 0,4436 g CO_2 und 0,0920 g H_2O, entsprechend 66,98 % C und 5,66 % H.

II. 0,1914 g Substanz gaben 0,4706 g CO_2 und 0,0810 g H_2O, entsprechend 67,05 % C und 4,7 % H.

III. 0,0658 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 20° und 744 mm = 27,6 % N.

IV. 0,0690 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 23° und 743 mm = 28,37 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}N_5$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 168 =	66,93	66,98	67,05	—	— %
H = 13 =	5,18	5,66	4,7	—	— „
N = 70 =	27,89	—	—	27,6	28,37 „.
251	100,00.				

Da die analysierte Verbindung sich als O- und S-frei erwies, so geht daraus hervor, daß die leicht abspaltbare SO_3H-Gruppe bei der Einwirkung der H_2SO_4 abgespalten sein muß. Auf das so resultierende Hydrazin kann dann NOOH im Sinne nachstehender Gleichung gewirkt haben:

$$C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH_2 + NOOH = 2H_2O + C_7H_7N:N.C_7H_6.N{<}{N \atop N}.$$

Ob dieser bei 65° schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{13}N_5$ die vorgenannte Konstitutionsformel zukommt, vermögen wir jetzt nach unseren bisherigen Versuchen noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden, doch soll diese leicht zu erhaltende Verbindung noch eingehender untersucht werden.

Einwirkung von Salicylaldehyd auf die Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Aus den verschiedenen, bisher beschriebenen Versuchen läßt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgern, daß die Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ eine Hydrazinsulfonsäure darstellt, deren Sulfonsäuregruppe bei Einwirkung von Mineralsäuren leicht als H_2SO_4 abgespalten wird. Wir glaubten daher, daß, wenn die Sulfonsäure mit einem Aldehyd unter Bedingungen zur Reaktion gebracht würde, die eine Abspaltung der Sulfonsäuregruppe ermöglichen, das freiwerdende Hydrazin mit dem Aldehyd unter Bildung eines Hydrazons hätte reagieren können. Diese Annahme hat sich zwar nicht bestätigt, doch sind wir bei dieser Umsetzung zu sehr interessanten Verbindungen gelangt, von denen vorläufig nur die mit Salicylaldehyd gewonnene Verbindung hin-

sichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften beschrieben sein mag. Zur Abspaltung der Sulfonsäuregruppe wählten wir die Einwirkung von H_2SO_4 bei gleichzeitiger Anwesenheit von wenig Alkohol. Die Sulfonsäure wurde zu diesem Zwecke mit wenig Alkohol übergossen und etwas konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Gibt man jetzt den Salicylaldehyd tropfenweise zu, so bewirkt jeder in das Reaktionsgemisch einfallende Aldehydtropfen eine prachtvolle blauviolette Färbung, und schließlich ist die ganze Reaktionsmasse prachtvoll violett gefärbt. Um sicher zu gehen, daß eine vollständige Umsetzung erfolgt, haben wir das Reaktionsgemisch entweder noch längere Zeit bei Wasserbadwärme im Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr oder im geschlossenen Rohr erhitzt und dann aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse mit Wasserdämpfen den Salicylaldehydüberschuß abgetrieben. Man gelangt so zu einem schwefelhaltigen Produkte, das unter dem Mikroskope ein Gewirr gut ausgebildeter Nadeln darstellt. Es ist dunkelschwarz gefärbt und zeigt grünlichen Oberflächenschimmer, zeigt aber, in wasserfreien Lösungsmitteln gelöst, wieder die prächtige violettblaue Färbung des Ausgangsmaterials. Da dieses Produkt sofort gut kristallinisch erhalten wird, so haben wir es nach dem Trocknen an der Luft und im Vakuumexsikkator direkt zur Analyse benutzt. So beständig dieser Körper sich an der Luft erweist, sobald die Luft ammoniakfrei, so empfindlich ist er andererseits gegen Ammoniak, durch dessen Dämpfe oder wäßrige Lösung er sofort in ein orangerotes kristallinisches Produkt umgewandelt wird. Die Analyse des vorgenannten, aus der roten Sulfonsäure bei Einwirkung von Salicylaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure gebildeten Reaktionsproduktes ließ erkennen, daß eine Schwefelsäureverbindung vorliegt, der höchst wahrscheinlich die Formel

$$\left[C_6H_4\begin{matrix}OH\\ C(C_7H_6N:N.C_7H_6NH.NH_2)_2\end{matrix}\right]H_2SO_4$$

zukommt.

Wenigstens sprechen für eine solche Formel all unsere Bestimmungen. Bemerkt sei hier gleich, daß die Stickstoffbestimmungen dieser Substanz nur dann richtige Werte ergaben, als wir die Substanz mit chromsaurem Blei gemischt verbrannten. Verbrennen mit feinem CuO allein führte zu

viel zu niedrigen Werten; eine Beobachtung, die vor kurzem auch an einer anderen Substanz ein italienischer Forscher gemacht hat. Da die Schwefelsäure sehr leicht gebunden ist, so glaubten wir anfangs, die Menge derselben dadurch ermitteln zu können, daß wir die Substanz mit wäßrigem Ammoniak behandelten und in der Ammoniakflüssigkeit nach dem Ansäuern mit HCl die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum fällten. Dieser Analysenweg ist jedoch nicht zu empfehlen, da man so leicht zu wenig H_2SO_4 findet. Es ist deshalb ratsam, nach Carius mittels HNO_3 die Substanz im Rohr zu zerstören und dann wie bei den üblichen Schwefelbestimmungen weiter zu arbeiten.

I. 0,0912 g Substanz gaben 0,2046 g CO_2 und 0,0398 g H_2O, entsprechend 61,16 % C und 4,85 % H.

II. 0,0992 g Substanz gaben 0,2214 g CO_2 und 0,0470 g H_2O, entsprechend 60,87 % C und 5,26 % H.

III. 0,1160 g Substanz gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0520 g H_2O, entsprechend 61,36 % C und 4,99 % H.

IV. 0,1000 g Substanz gaben 0,2274 g CO_2 und 0,0466 g H_2O, entsprechend 62,01 % C und 5,17 % H.

V. 0,0621 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 21° und 751 mm, entsprechend 15,7 % N.

VI. 0,0559 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 22,5° und 753 mm, entsprechend 15,7 % N.

VII. 0,1232 g Substanz gaben 0,0404 g $BaSO_4$, entsprechend 13,8 % H_2SO_4.

VIII. 0,1804 g Substanz gaben 0,0583 g $BaSO_4$, entsprechend 13,6 % H_2SO_4.

Berechnet auf die Formel $C_{35}H_{36}ON_8.H_2SO_4$:

C = 61,58 %
H = 5,57 „
N = 16,42 „
H_2SO_4 = 14,37 „.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	61,16	60,87	61,36	62,01	—	—	—	—	%
H	4,85	5,26	4,99	5,17	—	—	—	—	„
N	—	—	—	—	15,7	15,7	—	—	„
H_2SO_4	—	—	—	—	—	—	13,8	13,6	„.

Abgesehen von kleinen Differenzen entsprechen die Analysenwerte einer Formel $C_{35}H_{36}ON_8.H_2SO_4$. Die beabsichtigte Hydrazonbildung war somit nicht eingetreten, sondern der

Salicylaldehyd war mit der roten Sulfonsäure unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppe in Reaktion getreten.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix} + 2C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3H + 2H_2O =$$

$$= 2H_2SO_4 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH(C_7H_6N:N.C_7H_6NH.NH_2)_2\end{matrix}.$$

Das Kondensationsprodukt verbindet sich hierauf mit der im Überschuß vorhandenen Schwefelsäure zu einem Sulfat von der Formel $(C_{35}H_{36}ON_8)H_2SO_4$.

Wendet man anstatt Schwefelsäure Salzsäure als kondensierendes Agens an, so erhält man das entsprechende Chlorhydrat des Kondensationsproduktes, das ebenso dunkelschwarz mit grünem Oberflächenschimmer erhalten wird wie das Sulfat. Wird das Sulfat mit kaltem wäßrigem Ammoniak behandelt, so erhält man den oben genannten orangeroten Körper, der durch wäßrige oder gasförmige Chlorwasserstoffsäure momentan in das Chlorhydrat umgesetzt wird. Auffallenderweise hat das Chlorhydrat nur 1 Mol. HCl aufzuweisen. Dies beweisen zwei, mit Chlorhydraten verschiedener Darstellung ausgeführte Chlorbestimmungen.

0,0644 g Substanz gaben 0,0153 g AgCl, entsprechend 6,04 % HCl.
0,1124 g Substanz gaben 0,0239 g AgCl, entsprechend 5,4 % HCl.

	Berechnet auf die Formeln		Gefunden:	
	$C_{35}H_{36}ON_8HCl$:	$C_{35}H_{36}ON_8.2HCl$:	I.	II.
HCl	5,88	11,11	6,04	5,4 %.

Wir haben schließlich auch noch ein Nitrat bereitet, indem wir das Sulfat mit kaltem wäßrigem Ammoniak umsetzten und die hierbei entstehende orangerote Verbindung mit konzentrierter Salpetersäure übergossen. Auch das hierbei gebildete Nitrat ist schwarz gefärbt und enthält analog dem Chlorhydrat nur 1 Mol. HNO_3, wie nachstehende Stickstoffbestimmungen beweisen.

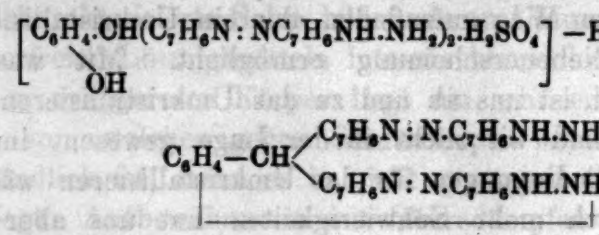
0,0684 g Subst. gaben 12 ccm N bei 25° und 763 mm = 19,64 % N.
0,0710 g Subst. gaben 12,8 ccm N bei 29° und 762 mm = 19,8 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{35}H_{36}ON_8.HNO_3$:	I.	II.
N = 19,48	19,64	19,8 %.

Wie oben schon bemerkt ist, kann man aus dem Kondensationsprodukte, das in Gegenwart von Schwefelsäure bereitet ist und ein Sulfat von der Formel $(C_{35}H_{36}ON_8)H_2SO_4$ darstellt, durch Behandlung mit wäßrigem oder gasförmigem Ammoniak leicht zu einer orangeroten Verbindung gelangen, die mit anorganischen und starken organischen Säuren schwarze wohlcharakterisierte Salze bildet, deren Lösungen in geeigneten wasserfreien Lösungsmitteln intensiv blauviolett erscheinen. In diesem orangeroten Körper liegt ein sehr empfindliches Produkt vor, welches gegen Säuredämpfe besonders dann sehr empfindlich ist, wenn es in nicht genügend großen Kristallen vorliegt. Aufbewahren in mit Säuredämpfen beladener Laboratoriumsluft, sowie im Schwefelsäureexsikkator ist deshalb nicht ratsam. In säurehaltiger Luft tritt sofort eine oberflächliche Dunkelfärbung auf, die aber momentan der ursprünglichen Orangefärbung weicht, sobald man Ammoniakdämpfe in die Nähe bringt. Dieser orangerote Körper besitzt daher gleichsam Indikatoreigenschaften. Als beispielsweise eine Spur desselben mit altem Fette, das auf den abgeschliffenen Rändern eines Exsikkators sich befand, in Berührung kam, trat infolge der in dem ranzigen Fette enthaltenen Fettsäuren eine sehr schöne intensiv blaue Färbung auf, die von einer salzartigen Verbindung des orangeroten Körpers herrührte, und nur deshalb nicht schwarz gefärbt erschien, weil das Salz in fein verteilter und nicht in kompakter Form vorlag. Um nun zu einem analysenreinen orangefarbenen Produkte zu gelangen, sind manche Kleinigkeiten zu berücksichtigen, da man sonst ein nur wenig beständiges Produkt erhält. Am besten gelang uns die Darstellung desselben, als wir von einem, in gut ausgebildeten Nadeln kristallisierendem Sulfat ausgingen. Wir haben dieses Sulfat einfach nur mit wäßrigem Ammoniak übergossen, dann das orangerote Produkt gut mit NH_3-haltigem Wasser nachgewaschen, erst an der Luft und schließlich im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Besteht das Sulfat aus einem sehr feinen Kristallgewirr, so wird natürlich auch das mit Ammoniak gewonnene Reaktionsprodukt aus sehr kleinen Kristallen bestehen müssen, und dann ist das Produkt gegen äußere Einflüsse viel empfindlicher, als wenn gut ausgebildete größere Kristalle vorliegen. Wir haben das mit Ammoniak

gewonnene Produkt auch umkristallisiert und dann in gut ausgebildeten rotgelben Kristallen erhalten, die sich als sehr wenig empfindlich in einer durchschnittlichen Laboratoriumsluft erwiesen. Allerdings ist dies Umkristallisieren mit großen Schwierigkeiten insofern verbunden, als hierbei leicht Zersetzungen einzutreten scheinen und es uns bisher noch nicht gelungen ist, einen Weg aufzufinden, der ein Umkristallisieren ohne jedwede Nebenerscheinung ermöglicht. Mit wasserhaltigem Alkohol ist uns ab und zu das Umkristallisieren geglückt, jedoch sind wir nicht in der Lage gewesen, immer gleich günstige Bedingungen für das Umkristallisieren wählen zu können. Noch mehr Schwierigkeiten hat uns aber bei diesem Körper die Analyse, d. h. nur die Kohlenwasserstoffbestimmung bereitet. Während bei dem Sulfat dieses Körpers Stickstoffbestimmungen nur dann richtig erhalten werden konnten, wenn man die mit $PbCrO_4$ gemischte Substanz verbrennt, die Bestimmung von C und H aber glatt von statten geht, ist bei dem mit Ammoniak erzielten Reaktionsprodukte gerade das Umgekehrte der Fall, d. h. die Stickstoffbestimmung verläuft normal und die Bestimmung von C und H bereitet außergewöhnliche Schwierigkeiten. Dies mag einerseits in dem Umstande seine Erklärung finden, daß ein aus nicht genügend kompakten Kristallen bestehendes Präparat gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich ist und sich daher bald dunkel färbt, während ein relativ beständiges, umkristallisiertes Produkt eventuell nicht ganz frei von Zersetzungsprodukten sein dürfte. Wenigstens scheinen hierfür Analysen zu sprechen, bei denen wir an umkristallisierten Produkten einen höheren Kohlenstoffgehalt auffanden, als unserer angenommenen Formel entsprechen würde. Den Schmelzpunkt von dem aus Sulfat mit Ammoniak erhaltenen Produkte fanden wir bei 130°, zuweilen auch wohl nach dem Umkristallisieren bei 132°, bei einigen mit kaltem NH_3 bereiteten Produkten, die besonders empfindlich waren, auch wohl einige Grade unterhalb 130°. Es scheint demnach, soweit wir annehmen dürfen, 130° wohl der Schmelzpunkt der reinen Verbindung zu sein, da wir diesen Schmelzpunkt sowohl bei einem in der Kälte bereiteten, als auch bei einem vorsichtig umkristallisierten Produkte wahrnahmen. Dem Ammoniak nicht gleich verhalten sich dem Sulfat gegen-

über Natronlauge oder kohlensaure Alkalien. Da nun aber das angewandte Ammoniak nur säureentziehend wirkt, so glauben wir auf Grund unserer analytischen Daten die Annahme machen zu müssen, daß außer der Säureabspaltung noch eine Wasserabspaltung eintritt, indem hierbei vermutlich eine Bindung im Sinne der folgenden Formel erfolgt:



Hierfür scheinen wenigstens die Analysen zu sprechen.

I. 0,1192 g Substanz gaben 0,3260 g CO_2 und 0,0598 g H_2O, entsprechend 74,58 % C und 5,57 % H.

II. 0,0880 g Substanz gaben 0,242 g CO_2 und 0,0524 g H_2O, entsprechend 75,0 % C und 6,61 % H.

III. 0,0868 g Substanz gaben 0,239 g CO_2 und 0,0520 g H_2O, entsprechend 75,09 % und 6,65 % H.

IV. 0,0516 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 21,5° und 759 mm, entsprechend 19,57 % N.

V. 0,0520 g Substanz gaben 9 ccm N bei 19° und 761 mm, entsprechend 19,94 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{35}H_{34}N_8$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{35} = 420 =	74,20		74,58	75,0	75,09	—	— %
H_{34} = 34 =	6,01		5,57	6,61	6,65	—	— „
N_8 = 112 =	19,78		—	—	—	19,57	19,94 „.
566	99,99.						

Die Verbrennung I ist mit einem nicht umkristallisierten, kristallinischen Produkte vom Schmelzp. 130° ausgeführt, die Verbrennungen II und III mit einem aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Präparate vom Schmelzp. 130°. Verbrennung II wurde nach Dennstedt vorgenommen, die anderen beiden mit CuO und $PbCrO_4$ bewerkstelligt.

Ganz analoge Produkte, wie das mit Salicylaldehyd erhaltene Kondensationsprodukt, sind mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyden bereits dargestellt und soll über diese Produkte sehr bald berichtet werden.

Versuche der hydrolytischen Spaltung der Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$.

Alle bisherigen, in mannigfacher Weise modifizierten Versuche der Abspaltung der SO_3H-Gruppe aus der Verbindung $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ haben ein befriedigendes Ergebnis noch nicht erzielen lassen. Abdampfen der Sulfonsäure mit alkoholischer Salzsäure führt zu einem wasserlöslichen Rückstand, dessen wäßrige, mit NH_3 alkalisierte Lösung an Äther ein Öl abgibt. Einleiten von HCl in diese getrocknete ätherische Lösung führt zu einem dunkelroten Produkte, über dessen Zusammensetzung wir nach unseren bisherigen Analysen keinen Aufschluß zu geben vermögen.

II. Einwirkung von SO_2 auf Diazobenzolsulfat. Wie bereits in unserer früheren Mitteilung erwähnt ist, entsteht auch beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Diazobenzolchlorid oder besser -sulfat neben dem sogenannten Sulfazid, $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$, dessen Konstitution von E. Fischer[1]) aufgeklärt wurde, in geringer Menge ein roter Körper, der auch schon von W. Koenigs[2]) beobachtet aber nicht weiter untersucht worden ist. W. Koenigs trennte das Sulfazid von der roten Beimengung, indem er das Reaktionsprodukt, welches bei Einwirkung einer konzentrierten wäßrigen schwefligen Säure auf Diazobenzolchlorid- oder -sulfat entstand, mit Chloroform extrahierte und aus diesem Auszuge das Sulfazid mit Petroläther in Form weißer Blättchen ausfällte. Es erschien uns anfangs auffallend, daß nach den verschiedenen Belegstellen in der Literatur, die uns Auskunft über die Reaktion zwischen SO_2 und Diazosalzen in saurer Lösung geben, wiederholt die Arbeit von W. Koenigs zitiert wird und doch dieses roten scheinbaren Nebenproduktes nie wieder Erwähnung getan wird. Verständlicher wurde uns dieser Umstand, als wir gelegentlich eines Versuches die Beobachtung machten, daß eine Probe einer Diazobenzolsulfatlösung, die beim längeren Einleiten von SO_2-Gas uns reichliche Mengen einer blutroten Sulfonsäure lieferte, mit wäßriger schwefliger Säure versetzt,

[1]) Ann. Chem. 190, 12.
[2]) Ber. 10, 1531.

das von W. Koenigs beschriebene, in weißen Blättchen kristallisierende Sulfazid $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$ lieferte, das beim wochenlangen Stehen weiß blieb und auch bei weiterer Einwirkung von SO_2 keinerlei Rotfärbung annahm. Wir haben nun wiederholt die blutrote Sulfonsäure in größerer Menge dargestellt, indem wir in die gut gekühlte wäßrige Diazobenzolsulfatlösung etwa einen Tag lang SO_2-Gas einleiteten. Nach etwa einstündigem Einleiten schieden sich mehr oder weniger weiße Flocken aus, die allmählich Rotfärbung annahmen. Schließlich war das ganze Gefäß mit einer tiefroten Masse erfüllt und von einem weißen Produkte kaum etwas zu entdecken. Da nach Koenigs das Sulfazid in Chloroform löslich ist, so versuchten wir die An- oder Abwesenheit des Sulfazides dadurch festzustellen, daß wir das lufttrockene rote Reaktionsprodukt mit siedendem Chloroform extrahierten. Die Menge des von Chloroform aufgenommenen Anteils war aber ziemlich unbedeutend, so daß mithin das rote Produkt bei der fortgesetzten Einwirkung von SO_2 auf Diazobenzolsulfat als Hauptprodukt auftrat, während Sulfazid nur als ganz untergeordnetes Nebenprodukt anzutreffen ist. Interessant wäre es immerhin, festzustellen, ob nach verschieden langer Einwirkungsdauer die Verhältnisse immer dieselben sind, oder ob vielleicht es auch ein Stadium gibt, wo das Sulfazid das Hauptprodukt bildet. Darüber müssen jedoch noch weitere Versuche entscheiden. Das blutrote Reaktionsprodukt, welches bei lang andauerndem Einleiten von SO_2 in die gut gekühlte Diazobenzolsulfatlösung entsteht, wurde abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und an der Luft getrocknet, wobei die stark voluminöse rote Masse ziemlich zusammentrocknete. Auch hier liegt, analog wie bei dem m-Toluidinkörper, eine Sulfonsäure vor, die nicht ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden kann. Wir führten dieselbe daher zunächst in das Kaliumsalz über, indem wir das rote Reaktionsprodukt mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Kalium übergossen und das hierbei resultierende Kaliumsalz aus Wasser umkristallisierten. Man erhält so schöne rotgelbe Kristalle. Durch Eintragen des so erhaltenen trocknen kristallinischen Kaliumsalzes erhält man die freie Sulfonsäure in Form mikroskopisch kleiner, dunkel- oder blauroter Kristallnadeln, die

keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen und schon unter 100° eine partielle Zersetzung erleiden. Die freie Sulfonsäure, sowie auch ihre Salze verändern an der Luft sehr leicht ihr Gewicht und sind nur schwierig bis zur Gewichtskonstanz zu bringen. Durch längeres Erhitzen auf Temperaturen, die unter 80° liegen und längeres Liegenlassen über Schwefelsäure, gelingt es schließlich, eine Gewichtskonstanz zu erzielen. Nachstehende Analysen sind mit solcher, sorgfältig bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Sulfonsäure, die von verschiedenen Versuchen herrührte, ausgeführt.

I. 0,2466 g Substanz gaben 0,4420 g CO_2 und 0,1060 g H_2O, entsprechend 48,9 % C und 4,77 % H.

II. 0,2099 g Substanz gaben 0,3783 g CO_2 und 0,0867 g H_2O, entsprechend 49,15 % C und 4,59 % H.

III. 0,2813 g Substanz gaben 0,5090 g CO_2 und 0,1204 g H_2O, entsprechend 49,34 % C und 4,75 % H.

IV. 0,1256 g Substanz gaben 0,2262 g CO_2 und 0,0530 g H_2O, entsprechend 49,12 % C und 4,64 % H.

V. 0,1690 g Substanz gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0652 g H_2O, entsprechend 49,51 % C und 4,3 % H.

VI. 0,1877 g Substanz gaben 29,7 ccm N bei 12° und 752 mm = 18,6 % N.

VII. 0,2228 g Substanz gaben 0,1698 g $BaSO_4$ = 0,02332 g S = 10,47 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{12}O_3N_4S$:

C_{12}	= 144	= 49,31	%
H_{12}	= 12	= 4,1	„
O_3	= 48	= 16,44	„
N_4	= 56	= 19,18	„
S	= 32	= 10,96	„
	292	99,99	%.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C_{12}	48,9	49,15	49,34	49,12	49,51	—	—	%
H_{12}	4,77	4,59	4,75	4,64	4,3	—	—	„
O_3	—	—	—	—	—	—	—	„
N_4	—	—	—	—	—	18,6	—	„
S	—	—	—	—	—	—	10,47	„.

Diese Analysenzahlen sprechen für die Formel $C_{12}H_{12}O_3N_4S$, doch scheint es, daß die aus dem kristallisierten Kaliumsalze durch Umsetzung mit HCl gewonnene lufttrockene Sulfonsäure 1 Mol. H_2O enthält. Hierfür sprechen wenigstens Analysen

der lufttrockenen Sulfonsäure, bei der wir im Mittel für C = 46,6 % und H = 4,6 % fanden, während die Formel $C_{12}H_{12}O_3N_4S + H_2O$ C = 46,45 % und H = 4,5 % fordert.

Mit der Annahme, daß beim Anilin der Prozeß analog wie beim m-Toluidin verlaufen ist, und die für den Toluidinkörper aufgestellte Konstitutionsformel die richtige ist, würde sich somit für die Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ die Formel $C_6H_5N:N.C_6H_4.NH:NH.SO_3H$ ergeben.

Reduktion und Spaltung der Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$.

Erwärmt man die rote Sulfonsäure mit Zinkstaub und Essigsäure, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus der sich nach dem Alkalisieren mit Natronlauge durch Wasserdampf Anilin abtreiben läßt, das durch die Chlorkalkprobe als solches identifiziert wurde. Der nach dem Abtreiben des Anilins verbleibende Rückstand gab beim Ausäthern ein basisches Produkt, das mit HCl, Anilin und $FeCl_3$ einen blauen Farbstoff lieferte. Ein zweiter Reduktionsversuch, bei dem die Reduktion mit konzentrierter salzsaurer Zinnchlorürlösung analog dem Toluidinversuch ausgeführt wurde, führte neben dem Anilin zum p-Phenylendiamin, das durch gewisse Farbenreaktionen sowie seinen Schmelzpunkt als solches identifiziert wurde.

Als Spaltungs- und Reduktionsprodukte sind somit Anilin, p-Phenylendiamin neben Ammoniak und Schwefelsäure entstanden.

$$C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NH.SO_3H + 6H + H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 + NH_3 + H_2SO_4.$$

Unsere, allerdings noch nicht abgeschlossenen Versuche, die Sulfonsäure synthetisch aufzubauen, sind bisher wenig befriedigend verlaufen. Zu diesem Zwecke diazotierten wir p-Amidoazobenzol, stumpften in der so entstehenden Diazolösung den Säureüberschuß mit $NaHCO_3$ ab und fügten dann eine Na_2SO_3-Lösung hinzu. Wir erwarteten die Bildung von $C_6H_5N:N.C_6H_4.N:N.SO_3Na$. Dieses wollten wir mittels Schwefelammon reduzieren und dann die freie Sulfonsäure mittels Mineralsäure abscheiden. In sehr unbedeutender Menge haben wir allerdings eine blutrote Fällung erhalten, die für die Anwesenheit unseres roten Reaktionsproduktes spricht, doch

könnte dieses rote Produkt in anbetracht seiner geringen Menge auch als sekundäres oder Zersetzungsprodukt anzusehen sein.

Überführung der Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ in ihr Kaliumsalz und Oxydation desselben mit HgO. Wie oben bereits erwähnt, gelingt es leicht, die freie Sulfonsäure mittels Kaliumacetat in das zugehörige Kaliumsalz überzuführen, welches nach dem Umkristallisieren aus Wasser in schönen rotgelben Kristallen erhalten wird. Unsere Analysen (10,45 % K, 10,68 % K, 16 % N, 15,5 % N, 9,58 % S und 9,63 % S) scheinen für ein kristallwasserhaltiges Kaliumsalz zu sprechen, analog dem Kaliumsalze, das wir bei der aus m-Toluidin bereiteten Sulfonsäure beschrieben haben. Auf jeden Fall haben beide Kaliumsalze dieser Sulfonsäure vieles gemeinsam, vor allem sind sie beide sehr empfindliche Indikatoren, deren wäßrige gelbe Lösung durch Mineralsäuren intensiv blutrot unter Abscheidung der freien Sulfonsäure gefärbt wird. Als Indikatoren sind sie beide gegen CO_2 und H_2S unempfindlich, starke Alkalien können ebenso wie starke Reduktionsmittel, sowie gelinde Oxydationsmittel die Indikatoreigenschaften vernichten. Wird nun eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der Sulfonsäure mit frisch gefälltem HgO so lange erhitzt, bis eine Probe der erhitzten Flüssigkeit mit Säure keine blutrote Färbung liefert, so ist die Oxydation vollendet und das heiße Filtrat scheidet das Kaliumsalz des Oxydationsproduktes in rotgelben Kristallen ab. Das durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigte Kaliumsalz wurde zur Analyse bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1924 g getrocknetes Salz gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0496 g K_2SO_4, entsprechend 11,6 % K.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9O_3N_4SK$:	Gefunden:
K = 11,9	11,6 %.

Durch Fällung des in Wasser gelösten Kaliumsalzes mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $AgNO_3$ erhält man die entsprechenden Salze. Das aus dem Kaliumsalz bereitete Silbersalz bildet eine gelbbraune wollige, mikrokristallinische Fällung, ist viel schwerer löslich als das entsprechende Silbersalz, das wir, vom m-Toluidin ausgehend, bereitet hatten, und empfiehlt es

sich daher nicht, dasselbe durch Umkristallisieren zu reinigen, sondern von vornherein von einem wiederholt umkristallisierten Kaliumsalze auszugehen. Dieser letztere Umstand ist insofern von Wichtigkeit, als das mittels HgO oxydierte Kaliumsalz leicht HgO bezw. Hg enthalten kann.

0,1854 g Silbersalz gaben beim Verglühen 0,0500 g Ag, entsprechend 26,97 % Ag.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9O_3N_4SAg$:	Gefunden:
Ag = 27,02	26,97 %.

Das HgO hat auch bei diesen Oxydationsversuchen zwei Wasserstoffatome entzogen, und hierdurch hat das Kaliumsalz seine Indikatoreigenschaften verloren, indem Säuren nicht mehr eine blutrote Fällung hervorzurufen vermögen.

Dem Kaliumsalze würde somit höchst wahrscheinlich die Formel $C_6H_5N:N.C_6H_4N:NSO_3K$ und dem daraus bereiteten Silbersalz die Formel $C_6H_5N:N.C_6H_4.N:NSO_3Ag$ zukommen. Auch bei diesen, durch Oxydation mittels HgO hergestellten Salzen läßt sich durch Wasserstoffanlagerung der ursprüngliche Indikator wieder herstellen. Digeriert man das mittels HgO behandelte Kaliumsalz, das mit Säure keinerlei Rotfärbung zu geben vermag, kurze Zeit mit Schwefelammon, so ist die Wasserstoffanlagerung erreicht und Säure fällt die ursprüngliche blutrote Sulfonsäure wieder.

Einwirkung von NOOH auf die Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$.

Übergießt man die Sulfonsäure mit wenig Alkohol, fügt etwas konzentrierte Schwefelsäure und unter Kühlung NOONa zu, so beginnt die freiwerdende NOOH allmählich zu reagieren und nach 2—3 Stunden ist ein schön kristallinisches Produkt abgeschieden. Die vom schwefelsauren Natrium mechanisch getrennten Kristalle werden zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und bilden kleine bronzefarbige Kristallblättchen, die bei 90°—91° schmelzen. Auch hier scheint die Reaktion sich in der Wärme ausführen zu lassen, da wir wenigstens zu demselben Produkte gelangten, als wir statt Kühlung gelinde Wärme anwandten. Die Reaktion scheint, nach den Analysenresultaten zu schließen, im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt zu sein.

$$C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NH.SO_3H + NOOH =$$
$$C_6H_5N:N.C_6H_4N\underset{\underset{N}{\diagdown\!\!\!\diagup}}{.}N + H_2O + H_2SO_4$$

I. 0,2043 g Substanz gaben 0,4798 g CO_2 und 0,0856 g H_2O, entsprechend 64,05 % C und 4,65 % H.

II. 0,0938 g Substanz gaben 0,2202 g CO_2 und 0,0364 g H_2O, entsprechend 64,02 % C und 4,31 % H.

III. 0,1332 g Substanz gaben 36,4 ccm N bei 19° und 751 mm = 31,01 % N.

IV. 0,0868 g Substanz gaben 24 ccm N bei 21° und 755 mm = 31,24 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9N_5$:			Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C_{12} =	144 =	64,57	64,05	64,02	—	—	%
H_9 =	9 =	4,04	4,65	4,31	—	—	„
N_5 =	70 =	31,39	—	—	31,01	31,24	„.
	223	99,98.					

Über die Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung, sowie ammoniakalischer Kupferlösung auf die Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ soll in der folgenden Mitteilung berichtet werden, desgleichen auch über die Kondensationsprodukte, welche aus der Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ und Aldehyden bezw. Ketonen in Gegenwart von Schwefelsäure entstehen.

Zusammenfassung.

1. Einwirkung von gasförmiger SO_2 auf m-Diazotoluolsalzlösung führt zu einer blutroten, in Wasser so gut wie unlöslichen Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, der vermutlich die Konstitution

$$C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NHSO_3H$$

zukommt und die eine Reihe gut kristallisierender Salze bildet.

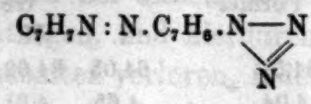
2. Reduktion der Sulfonsäure mit konzentrierter salzsaurer Zinnchlorürlösung liefert als Spaltungsprodukte NH_3, H_2SO_4, m-Toluidin und ein Toluylendiamin.

3. Oxydation des Kaliumsalzes obiger Sulfonsäure mit HgO in wäßriger Lösung liefert ein Kaliumsalz $C_7H_7N:N.C_7H_6N:NSO_3K$. Aus diesem wurden analoge Salze (Ag, Ca, Ba) dargestellt. Durch diese Oxydation ist der Farbcharakter aufgehoben und die freie oxydierte Sulfonsäure ist wasser- und ätherlöslich geworden. Schwefelammon reduziert das oxydierte

Kaliumsalz $C_7H_7N:NC_7H_6N:NSO_3K$ wieder zum Kaliumsalz $C_7H_7N:N.C_7H_6NH.NH.SO_3K$. Aus der Lösung des letzteren fällt Säure wieder die ursprüngliche blutrote Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$.

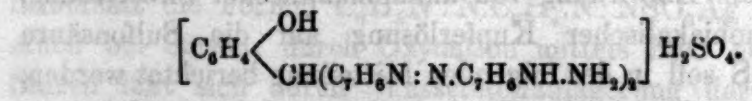
4. Ammoniakalische Silberlösung wird in gelinder Wärme durch die Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ unter Abscheidung eines prächtigen Silberspiegels reduziert.

5. Salpetrige Säure führt die Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ unter Abspaltung von SO_3H in eine Verbindung $C_{14}H_{13}N_5$ über, der vermutlich die Formel

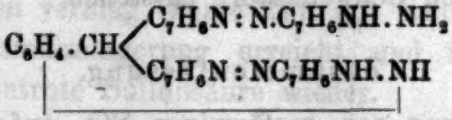


entspricht.

6. Salicylaldehyd gibt mit der Sulfonsäure in Gegenwart von H_2SO_4 ein Kondensationsprodukt.



7. Mit kaltem wäßrigen Ammoniak erhält man aus dem vorgenannten Kondensationsprodukt



8. Das mit NH_3 gewonnene Produkt liefert mit starken Säuren dem obigen Sulfat analoge, dunkel gefärbte kristallisierte Salze.

9. Analog dem Salicylaldehyd verhalten sich auch andere Aldehyde und Ketone der Fett- und Benzolreihe der Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ gegenüber.

10. Eine Abspaltung der SO_3H-Gruppe aus der Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ scheint durch alkoholische HCl einzutreten.

11. Einwirkung von gasförmiger SO_2 auf eine Diazobenzolsulfatlösung liefert, allerdings mit schlechterer Ausbeute als bei dem oben genannten Toluolversuch, eine Sulfonsäure, $C_{12}H_{12}O_3N_4S$, der vermutlich die Konstitutionsformel

$$C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NHSO_3H$$

zukommt.

Dieselbe ist gleichfalls blutrot, scheint aber in Wasser leichter löslich zu sein, als die analoge Toluolverbindung. Sie bildet gut kristallisierende Salze.

12. Durch salzsaure Zinnchlorürlösung wird diese Sulfonsäure unter gleichzeitiger Reduktion gespalten in NH_3, Anilin, m-Phenylendiamin und H_2SO_4.

13. Das Kaliumsalz der Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ geht bei der Oxydation mittels HgO über in ein Kaliumsalz $C_6H_5N:N.C_6H_4N:NSO_3K$, hieraus lassen sich andere Salze bereiten. Reduktion mit Schwefelammon liefert das Salz $C_6H_5N:N.C_6H_4NH.NHSO_3K$, und aus diesem fällt Säure die ursprüngliche blutrote Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ wieder aus. Die aus dem oxydierten Kaliumsalze frei gemachte Sulfonsäure ist wasser- und ätherlöslich und nicht gefärbt.

14. Salpetrige Säure liefert mit der Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ unter Abspaltung von SO_3H eine Verbindung $C_{12}H_9N_5$, der höchstwahrscheinlich die Konstitutionsformel

$$C_6H_5N:N.C_6H_4N\begin{matrix}\diagdown\\\diagup\!\!\!

Über den Nachweis von Formaldehyd;

von

Carl Goldschmidt.

Da Formaldehyd ein starkes Protoplasmagift ist, und die Amidogruppen des Eiweißes bindet, so ist der Nachweis der geringsten Spuren von Interesse. Zahlreiche Methoden sind vorgeschlagen worden, um Formaldehyd qualitativ zu bestimmen. Die besten Methoden sind die folgenden: CH_2O wird mit Dimethylanilin durch H_2SO_4 zu $CH_2(C_6H_4N[CH_3]_3)_2$ kondensiert, welches sich durch PbO_2 und Essigsäure oxydieren läßt zu dem blauen Tetramethyldiamidobenzhydrol.[1])

Gibt man Anilin zu einer Lösung, die CH_2O enthält, so bildet sich Anhydroformaldehydanilin. Eine Trübung entsteht noch bei 1 : 20.000 Verdünnung.[2])

Man erwärmt CH_2O mit Tetrahydrochinolin in schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von Eisenchlorid; es bildet sich ein grüner Farbstoff, $CH(C_9H_{10}NCl)_3$. Eine gleiche Reaktion gibt as. Methylphenylhydrazin.

Resorcinnatronlauge gibt Rötung.[3]) Beim Erwärmen von Formaldehydlösungen mit Salzsäure und Phloroglucin bildet sich eine weißliche Trübung.[4])

Setzt man zu einer Formaldehydlösung salzsaures Phenylhydrazin und Ferrichloridlösung, sowie H_2SO_4, so entsteht eine intensive Rotfärbung. So kann man einen Teil CH_2O in 40.000 Teilen H_2O nachweisen.

Sonst kann man Formalin nachweisen, indem man salzsaures Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und konzentrierte Natronlauge zugibt; es bildet sich eine blaue Lösung, die sich mit der Zeit rötet.

Qualitativ läßt sich die Konzentration der Formalinlösungen bestimmen, indem man Pyridin- oder Chinolinbasen zusetzt; diese werden spielend wie von Alkohol in der Kälte gelöst von 30—40 prozent. Lösungen. — 25 prozent. Lösungen lösen Chinoline und Pyridine nicht.[5])

---

[1]) Compt. rend. 116, 891. [2]) Daselbst.
[3]) Chem. Centralbl. 1897, S. 270.
[4]) Pharm. Centralbl. 40, 101.
[5]) Vergl. Formaldehyd, Dr. Carl Goldschmidt, Bonn. Verlag von F. Cohn, 1903.

Über die Darstellung reiner Alkylmalonester;

von

Arthur Michael.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von Tufts College.)

Nach Conrad[1]) entsteht bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Natriummalonester in alkoholischer Lösung Äthylmalonester in nahezu theoretischer Ausbeute; in einer späteren Mitteilung gibt Conrad[2]) an, daß bei der Darstellung von Monoäthyl- und Monopropyl-Derivaten des Malon-, sowie Acetessigesters „niemals auch nur eine Spur eines dialkylsubstituierten Esters“ nachgewiesen werden konnte. Diese Angaben entsprechen nicht der Erfahrung, welche Schey[3]) bei der Darstellung von Äthylmalonester gemacht hat, denn nach ihm soll es sich um Mono- und Diäthylmalonester handeln. Da es bei einer Untersuchung über den inneren Verlauf der C-Synthesen aus Natriummalonester[4]) auf die Darstellung von einheitlichen Monoalkylmalonestern ankam, wurde dieser Gegenstand einer neuen Bearbeitung unterworfen.[5])

Zur Gewinnung der Alkylmalonester dient fast ausschließlich die Conradsche Natriumäthylatmethode; nach meiner Erfahrung sind auch die folgenden Methoden mit Vorteil dazu anwendbar. Während man beim Erhitzen eines Gemisches von Natriumacetessigester und Äther mit einem Alkylhaloïd nur mit Anwendung eines reaktiven Halogenderivats, wie z. B. Methyl- oder Allyljodid, gute Resultate erhalten kann[6]), eignet sich dieses Verfahren auch zur Darstellung

[1]) Ann. Chem. 204, 134 (1889).

[2]) Ztschr. phys. Chem. 7, 285 (1891).

[3]) Rec. des trav. chem. 16, 357 (1897).

[4]) Ber. 38, 3217 (1905).

[5]) Eine ähnliche Untersuchung bei den alkylierten Acetessigestern ist im Ber. 38, 2093 (1905) mitgeteilt.

[6]) Ber. 38, 2091 (1905).

von Mono- und Dialkylmalonestern, und man erhält auf diese Weise meist ebensogute Ausbeuten und einheitlichere Produkte, als nach der Conradschen Methode.

Die zweite Methode gründet sich auf das Verhalten von Malonester gegen feste Alkalien. Nach Versuchen von Vorländer[1]) soll sich Malonester in wäßriger Lösung als eine sehr schwache Säure verhalten. Goldschmidt und Scholz[2]) bewiesen dagegen, daß eine solche Lösung so gut wie keine sauere Eigenschaft aufweist. Trotzdem existiert der Kaliummalonester vorübergehend bei Gegenwart von Wasser, denn beim Vermischen des Esters mit einer 50 prozent. Lösung von Kali entsteht sofort das kristallinische Kaliumderivat, welches sich indessen, selbst beim Abkühlen unter 0°, rasch in Kaliumäthylmalonat und Alkohol übergeht. Weit beständiger sind die auf diese Weise dargestellten Kaliumderivate von Acetessigester und dessen Monoalkylderivaten; durch Behandlung letzterer Produkte mit 50 prozent. wäßrigem Kali und Abfiltrieren der Niederschläge wurde eine Methode zur Reindarstellung desselben begründet.[3]) Durch Eintragen von gepulvertem Kali in ein Gemisch von Acetessig- und Malonestern und einem Alkyljodid geht die Umsetzung unter Wärmeentwicklung vor sich; bei reaktiven Jodiden, wie z. B. Methyljodid, vollendet sich die Reaktion ohne äußere Erwärmung, sonst muß das Gemisch zuletzt auf dem Wasserbad erhitzt werden. Da zur Verarbeitung der Produkte nur mit Wasser ausgezogen wird, das Öl sofort nach dem Trocknen fraktioniert

---

[1]) Daselbst 36, 268 (1903). Meiner Erfahrung nach liefert jedes Verfahren zur Darstellung des Malonesters, wobei Cyanessigsäure als Durchgangsprodukt benutzt wird, ein Präparat, das mit kleinen Mengen Cyanessigester verunreinigt ist und welcher nicht durch Fraktionierung zu entfernen ist. Ich habe keinen Malonester im Handeln gefunden, welcher stickstofffrei war. Man kann den acideren Cyanessigester durch zweimaliges Ausschütteln des rohen Malonesters mit verdünntem Ammoniak entfernen. Da Vorländer den von ihm angewandten Ester nur durch Destillation reinigte, so ist vielleicht seine, viel zu hoch liegende Leitfähigkeitskonstante zum Teil der Gegenwart von Spuren Cyanessigester zuzuschreiben, denn derselbe ist nicht nur bedeutend saurer als Malonester, sondern er wird auch leichter von Wasser aufgenommen.

[2]) Daselbst 36, 1340 (1903).

[3]) Ber. 38, 2093 (1905).

werden kann, und in bezug auf Reinheit und Ausbeute die Resultate der bekannten Methoden im allgemeinen kaum nachstehen, so ist dieses Verfahren nicht nur das am leichtesten ausführbare, sondern eines der vorteilhaftesten.

Malonester wird von wäßrigem Kali jeder Konzentration schnell in das Kaliumäthylsalz verwandelt; die Monoalkylmalonester, mit verdünntem Alkali geschüttelt, erleiden fast momentan eine analoge Zersetzung, während sie gegen eine 25prozent. Lösung ziemlich stabil sind. Am beständigsten sind die Dialkylmalonester, welche von verdünntem, sowie von sehr konzentriertem Alkali nur langsam verseift werden. Auf diese Verhältnisse wurde nicht nur eine Methode zur Trennung der Ester, sondern auch eine solche zum Nachweis ihrer Reinheit gegründet. Durch Anwendung dieser Methode zur Prüfung der nach der Conradschen Methode dargestellten Monoalkylmalonester wurde nachgewiesen, daß die Dialkylderivate stets als Nebenprodukte entstehen, und daß man durch Fraktionierung solcher Gemische nicht zu einheitlichen Verbindungen gelangen kann. Es ist hervorzuheben, daß das von Schey[1]) angegebene Bildungsverhältnis von etwa 40% Di-, zu 60% Monoäthylmalonester bedeutend zu hoch liegt; nach meinen Versuchen werden etwa 15% des Diäthylderivats gebildet.

Der Grund dieser Erscheinung[2]) ist in der Tatsache begründet, daß mit steigendem Verhältnis des entstehenden Monoalkyl- zu unangegriffenem Natriummalonester die Menge ihrer Umsetzungsprodukte, d. h. Natriumalkyl- und Malonester, zunimmt; je geringer der Unterschied in der Acidität des Alkylmalonesters zu Malonester ist, desto größer muß das Verhältnis des entstehenden Natriumalkylmalonesters zu dem zurückgebildeten Malonester ausfallen.[3])

Trotz der mannigfaltigen Verwendung, welche die Alkylderivate des Acet- und Malonesters gefunden haben, hat man die Unzuverlässigkeit der Fraktioniermethode zur Darstellung von solchen

[1]) Rec. des trav. chim. **16**, 357 (1897).

[2]) Vgl. Bischoff, Ber. **29**, 966 (1896).

[3]) Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Natriumderivate können eine nicht unbedeutende Rolle auf das Resultat der Umsetzung bedingen. Vgl. Michael, Ber. **38**, 3233 (1905).

Verbindungen im reinem Zustande nicht berücksichtigt; infolge dessen bedarf eine nicht unerhebliche Anzahl von Untersuchungen einer Wiederholung. Gelegentlich des Studiums vom inneren Verlauf der Natracetessig- und Natriummalonestersynthesen[1]) wurde die von Bischoff und v. Kuhlberg[2]) untersuchte Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthylmalonester von neuem bearbeitet.

Nach dem Conradschen Verfahren erhielten dieselben aus 188 g Äthylmalonester nur 100,6 g (Theorie 274 g) zwischen 40° siedenden, unreinen Butan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonester. Da bei dieser Reaktion die Entstehung eines zweifach substituierten Produktes ausgeschlossen ist, so schien ein solches Resultat entweder auf eine tiefer gehende Zersetzung hinzudeuten, obwohl ein solcher Verlauf vom Standpunkt der Erfahrung nicht wahrscheinlich ist, oder daß Bischoff und v. Kuhlberg einen durch Malon- und Diäthylmalonester stark verunreinigten Äthylmalonester in Anwendung brachten. Bei der Wiederholung des Versuches kamen 20 g durch Fraktionierung gereinigter, zwischen 210°—212° fast konstant siedender Äthylmalonester zur Anwendung. Nach der Verarbeitung wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

225°—250°: 4,3 g, 250°—275°: 4,5 g, 274°—294°: 14,5 g.

Die 23,3 g wiegenden Fraktionen wurden vereinigt und mit Anwendung einer kurzen Hempelschen Säule[3]) abermals fraktioniert (770 mm, korr.):

210°—250°: 5,3 g, 250°—285°: 3,8 g, 285°—290° (größtenteils 287° bis 289°): 11,1 g, über 290°: 2,4 g.

Da der angewandte Äthylmalonester mit Malon- und Diäthylmalonester verunreinigt war, traten die Einwirkungsprodukte von Chloressig- auf Natriummalonester, neben unverändertem Diäthylmalonester auf, wodurch eine scharfe Trennung und die Ausbeute an Butan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonester wesentlich herabgedrückt wurde. Es beweisen diese Resultate indessen,

---

[1]) Ber. 38, 3217 (1905). Die in dieser Untersuchung angewandten Acetessig- und Malonesterderivate sind auf chemischem Weg rein dargestellt worden.

[2]) Daselbst 23, 638 (1890).

[3]) Dies. Journ. [2] 47, 197 (1893).

daß diese Umsetzung, selbst bei Verwendung von einem nur durch Fraktionierung gereinigtem Ester, jedenfalls ein viel glatterer Vorgang ist, als die Resultate von Bischoff und v. Kuhlberg anzeigen.[1]) Zum Vergleich wurden 22,2 g aus einheitlichem Äthylmalonester gewonnenes Rohprodukt unter 9 mm Druck fraktioniert:

60°—140°: 1,5 g, 140°—148°: 2,2 g, 148°—152° (größtenteils 148° bis 150°): 16,4 g, 152°—180°: 1,8 g.

Die oben mitgeteilten Resultate über die Zunahme der Leichtigkeit der Verseifbarkeit von Dialkyl- zu Monoalkylmalonestern und weiter zu Malonestern haben in bezug auf den von E. Fischer[2]) aufgestellten Satz, wonach die Fähigkeit zur Salzbildung einen verzögernden Einfluß auf die Verseifbarkeit von Estern ausübt, ein weiteres Interesse, denn sie stehen nicht nur mit einer solchen Regel im direktem Wiederspruch, sondern sie beweisen, daß die im Lichte der modernen Lösungstheorie versuchte Erklärung von Fischer und van t' Hoff[3]) nicht aufrecht zu halten ist. Die in diesem Gebiet scheinbar so komplizierten Erscheinungen sind mit Berücksichtigung der Affinitäts- und Energieverhältnise erklärbar.

Bei der alkalischen Verseifung einer Verbindung handelt es sich um den Angriff des Alkalis an dem Orte im Molekül, wo die meiste freie, negative Energie vorhanden ist, im vorliegenden Falle am ungesättigten Carbonyl des Esters. Jede Änderung in der Konstitution eines solchen Moleküls, die

[1]) Soweit aus den Angaben zu ersehen ist, hat Bischoff bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über Verkettungen mit Acetessig- und Malonesterderivaten zwischen bedeutenden Grenzen siedende Präparate verwendet, wodurch der Wert seiner experimentellen Resultate als Material zu theoretischen Betrachtungen wesentlich beeinträchtigt wird. Übrigens scheint es mir, daß mein früheres Urteil (dies. Journ. 46, 421) über die „dynamische" Hypothese, trotz dem umfangreichen experimentellen Material, welches Bischoff seitdem ausgeführt hat, heute noch aufrecht zu halten ist. Die Mehrzahl der von Bischoff durch Annahme von „Kollisionen" versuchten Erklärungen seiner Beobachtungsresultate, sind der Nichtberücksichtigung der einfachen Gesetze, welche zwischen Konstitution organischer Verbindungen und den fundamentalen chemischen Prozessen obwalten (dies. Journ. [2] 60, 286 und 409; 68, 487) zuzuschreiben.

[2]) Ber. 31, 3266 (1898).

[3]) Daselbst 3277.

eine größere Neutralisierung der Atome des Carbonyls, daher Verwandlung deren freier Energie in gebundene herbeiführt, muß eine relative Beschützung desselben gegen Addition des Alkalis, daher eine Erschwerung der Verseifung zur Folge haben. Eine derartige Änderung findet beim Einführen des Natriums in Acetessigester statt; da Natracetessigester beim Auflösen in Wasser nur zum ganz kleinen Teil in freien Ester und freies Alkali zerfällt, geht die Verseifung beim wäßrigen Natracetessigester, wie Goldschmidt und Oslan[1]) bewiesen haben, derart vor sich, daß nur der in Freiheit gesetzte Ester vom freien Alkali zersetzt wird. Die verhältnismäßig langsam stattfindende Verseifung des Acetessigesters in wäßriger alkalischer Lösung[2]) ist daher die Folge einer relativ guten Neutralisierung des Natriums, sowie der Atome des Carbonyls im Natracetessigester. Die Anwesenheit von zwei Carbäthoxylgruppen in Malonester und ihre räumlich günstige gegenseitige Lage bedingen an freier negativer Energie relativ reiche Carbonylgruppen; indessen ist Malon- im weit geringeren Maße als Acetessigester fähig, Natrium zu neutralisieren, und im Natriummalonester kommt dem Metall so viel freie positive Energie zu, daß es unter Mitwirkung des Wassers sofort Alkoholyse bewirkt, indem die freie Energie des Metalls durch Eintritt in die Carboxylgruppe gut in gebundene Energie und Wärme übergeht.

Die von Fischer untersuchte Harnsäure und deren saueren methylierten Derivate sind Verbindungen von größerer Acidität als Acetessigester; es kommt daher auf die Zersetzung von Metallderivaten an, welche sich in einem verhältnismäßig gut neutralisierten Zustande befinden und die deswegen gegen den Angriff des wäßrigen Alkalis geschützt sind. In einem Zustande von geringerer Neutralisation, als diese Metallderivate, befindet sich die Tetramethylharnsäure, und ihre größere Zersetzbarkeit wird durch den relativ größeren Gehalt der Carbonylgruppe an freier negativer Energie bedingt.[3])

[1]) Ber. 32, 3392 (1899).

[2]) Ceresole, daselbst 15, 1871 (1872).

[3]) Es würde zu weit führen, auf die anderen Beobachtungen von Fischer einzugehen; sie scheinen mir aber sämtlich von obigem Standpunkt aus erklärbar zu sein.

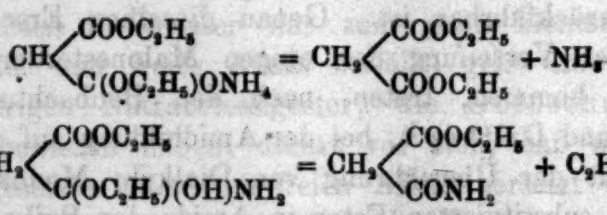
Die Leichtigkeit der Addition von der Carbonylgruppe für Addenden ist eine von mittelbarer Atomwirkung stark abhängige Eigenschaft, und die räumliche Stellung eines Atoms im Moleküle kann einen überraschenden Einfluß auf sie ausüben. Die Verlangsamung der Verseifung vom Dimethylzum Diäthylmalonester ist eine Erscheinung, die auf diesen Einfluß zurückführbar ist. Genau dieselben Erscheinungen, die bei der Verseifung der obigen Malonesterderivate zum Vorschein kommen, treten, nach den Beobachtungen von Fischer und Dilthey[1]), bei der Amidbildung auf, indem die Leichtigkeit der Überführung von Dialkyl-, Monoalkyl- und dem nicht substituierten Ester in Amide der Reihe nach zunimmt, sowie daß diese Umsetzung bedeutend leichter mit Dimethyl-, als mit Diäthylmalonester zu stande kommt.[2]) Fischer und Dilthey erklären ihre Beobachtungen durch die Annahme, daß aus Malon- und Monoalkylmalonestern Ammoniumderivate zunächst gebildet werden, während aus den Dialkylmalonestern solche Verbindungen nicht entstehen können. Unverändert wird Malonester von wäßrigem Ammoniak nicht aufgenommen, ein Verhalten, das kaum mit der Annahme einer vorhergehenden Salzbildung bei der Amidbildung in Einklang zu bringen ist. Nimmt man selbst an, daß es zunächst auf Entstehung eines Ammoniumderivats ankommt, so ist die

---

[1]) Ber. 35, 844 (1902).

[2]) Ähnliche Verhältnisse waren in der Acetessigestergruppe schon bekannt (Conrad u. Epstein, Ber. 20, 3054; Peters, Ann. Chem. 257, 343). In der Fortsetzung meiner Untersuchung (dies. Journ. [2] 60, 347; Ber. 34, 4038) über das Verhältnis zwischen Semicarbazonbildung und Konstitution von Carbonylderivaten hat es sich herausgestellt, daß mit Aceton als Ausgangspunkt die Ersetzung von Wasserstoff durch positive, sowie negative Gruppen zunächst eine Vermehrung, dann eine Verminderung der Beständigkeit der entsprechenden Semicarbazone gegen Säuren bedingt wird. Als Beispiel der Empfindlichkeit dieser Verhältnisse erwähne ich, daß aus dem Verhalten von einem Salz des Semicarbazids gegen gewisse Ketone die Acidität der an die Base gebundenen Säure in kurzer Zeit ermittelt werden kann. Das Hauptinteresse dieser Untersuchung liegt in ihrer Anwendung auf eins der verwirrtesten Gebiete der organischen Chemie, das der sogenannten Raumerfüllung. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß es sich hier um die mittelbare, intramolekulare Wirkung von Atomen auf das Verhältnis der freien zur gebundenen Energie in der angreifbaren Gruppe, z. B. CO oder CN, handelt.

weitere Annahme, daß das Amid daraus durch Alkoholabspaltung direkt entstehen könne, nicht verständlich. Es müßte zuerst eine Dissoziation des Salzes in Malonester und Ammoniak stattfinden, worauf Addition des letzteren an Carbonyl mit darauf folgender Alkoholabspaltung vor sich gehen kann: [1])



Die Annahme von Fischer und Dilthey wäre allerdings zur Erklärung einer raschen Bildung des Malonamids annehmbar; da es sich aber um eine langsame Umsetzung handelt, so liegt in dieser Annahme keine Erklärung der tatsächlichen Verhältnisse.

Die Trägheit des Carbonyls gegen Addition bei einer Trialkyl-, im Vergleich zu einer Dialkyl- und Monoalkylessigsäure zeigte sich in den Untersuchungen von Menschutkin über Esterbildung. Diese Verhältnisse sind wie bei den Malonesterderivaten zu erklären; die Vermutung von Fischer und Dilthey[2]), daß die Mono- und Dialkylessigester Ammoniumderivate liefern können, steht nicht nur mit den Eigenschaften solcher Körper im starken Widerspruch, sondern sie ist auch vom Standpunkt der Theorie aus höchst unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

Verhalten von Malon- und Alkylmalonestern gegen Kali.

Schon Conrad[3]) hat die Beobachtung gemacht, daß die Dialkylmalonester gegen Alkali beständiger sind, als die Mono-

---

[1]) Die Theorie der Amidbildung ist früher (dies. Journ. 60, 411) besprochen worden.

[2]) Fischer und Dilthey, Ber. 35, 846; Bannow, daselbst 856.

[3]) Ann. Chem. 204, 139 (1880).

alkylderivate; und später benutzten Romburgh[1]) diese Erfahrung, um Methylpropyl- und Schey[2]), um Diäthylmalonester zu reinigen.

Schüttelt man Malonester mit einer 25 prozent. Lösung von wäßrigem Kali, so findet alsbald eine heftige Reaktion statt, und Zusatz von Salzsäure zu der Lösung erzeugt keine Fällung. Durch Extrahieren mit Äther erhält man den Monoäthylester der Malonsäure. Diese Umsetzung findet bei Anwendung von verdünnterem Alkali statt; mit Zunahme der Verdünnung geht sie sogar rascher von statten, und mit einer 1 prozent. Kalilösung reicht ein einmaliges Schütteln aus, um diese Zersetzung zu bewirken. Eine solche leichte Zersetzbarkeit des Malonesters durch Alkali ist jedenfalls als ein von der gewöhnlichen Esterverseifung verschiedener Vorgang anzusehen. Zur Erklärung der Erscheinung kann man annehmen, daß selbst mit sehr verdünntem, wäßrigem Kali ein geringer Bruchteil des Esters in Kaliumderivat verwandelt wird, welches momentan unter Mitwirkung von Wasser in Kaliumäthylsalz und Alkohol zersetzt wird.

Diese Annahme gewinnt durch das Verhalten des Esters gegen höchst konzentriertes Kali an Wahrscheinlichkeit. Bringt man zu einer auf -10^0 abgekühlten, 50 prozent. wäßrigen Lösung von Kali das Äquivalentgewicht ebenfalls abgekühlten Malonesters, und rührt das Gemisch um, so erstarrt es zu einem weißen Kristallbrei, welcher das Kaliumderivat des Malonesters darstellt. Ohne Erfolg wurde versucht, den Körper zu isolieren, da derselbe nach kurzem Stehen unter Bildung von Kaliumäthylmalonat und Alkohol zerfließt.

Die Leichtigkeit der Halbverseifung beim Äthylmalonester hängt auch wesentlich von der Konzenzentration des Kalis ab. Mit einer 1 prozent. Lösung ist die Umsetzung beim Umschütteln in weniger als einer Minute vollendet, während eine 4 prozent. Lösung fast die dreifache Zeit und eine 12 prozentige Lösung eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Am beständigsten zeigt er sich gegen eine 25 prozent.

[1]) Rec. des trav. chim. 5, 235 (1886).
[2]) Das. 16, 357 (1897).

Kalilösung, indem nach halbstündigem Schütteln weniger als 20 % des Esters in Lösung geht.

Als ein Gemisch von 5 g Äthylmalon- und 5 g Malonester mit zur völligen Zersetzung ausreichender 25 prozent. Kalilösung geschüttelt wurde, fand Erwärmen statt. Nach einer Minute wurde mit Äther ausgezogen und aus dem Auszug wurden 4,3 g reiner Äthylmalonester gewonnen. Es ist indessen hervorzuheben, daß ein solches Gemisch nicht die Beständigkeit des reinen Äthylderivats zeigt, da nach der Zersetzung des Malonesters es sich nicht mehr um eine wäßrige, sondern um eine verdünnte alkoholische, alkalische Lösung handelt. Bei der Wiederholung des obigen Versuches reichte ein viertelstündiges Schütteln aus, um das angewandte Gemisch in Lösung zu bringen.

Der Diäthylmalonester zeigt keine solche Abhängigkeit von der Konzentration des Alkalis wie das Monoäthylderivat, und wird beim Schütteln mit einer Kalilösung fast jeder Stärke nur sehr langsam angegriffen. Dieser Ester ist sogar gegen Verseifung so beständig, daß man ihn mit einer 50 prozent. wäßrigen Kalilösung eine halbe Stunde lang erhitzen kann, ohne daß viel von der Verbindung zersetzt wird.

Versuche, die mit Monomethyl- und Monopropyl-, sowie Dimethyl- und Dipropylmalonester in betreff ihres Verhaltens gegen Kali angestellt wurden, ergaben, daß sich die Propyl-, wie die Äthylderivate verhalten, während die Methylderivate viel leichter verseift werden.

0,58 g Kali wurden in 4,6 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und 2 g Äthylmalonester zugesetzt. Nach zwei Stunden war die Verseifung vollendet. Eine Lösung von 0,5 g Kali, 4 ccm 96-prozent. Alkohol und 2 g Diäthylmalonester stand einen Monat lang bei Zimmertemperatur; sie enthielt unverseiften Esters noch in reichlichem Verhältnisse. Als entsprechende Versuche mit Mono- und Dimethylmalonester angestellt wurden, zeigte es sich, daß die Halbverseifung beim ersteren Derivat fast sofort, beim letzteren dagegen erst nach zweitägigem Stehen stattgefunden hat.

Methylmalonester, 40—60 Minuten lang mit einer 25 prozent. Lösung wäßrigen Kalis geschüttelt, wird in lösliches Kaliummethylmalonat übergeführt, während das Dimethylderivat von 25 % nur langsam, aber das von 50 % rasch verseift wird.

Methode zur Prüfung der Äthylmalonester auf ihre Reinheit.

Eine Probe von reinem Diäthylmalonester blieb zwei Wochen lang bei Zimmertemperatur mit einer 25prozent., bezw. einer 50proz. Kalilösung stehen, ohne daß mehr als spurenweise Verseifung, oder Abscheidung eines Niederschlags, stattfand; beim Zusatz von einem Tropfen Malonester zu diesem Gemische bildete sich schnell ein gelatinöser Niederschlag. Um die Empfindlichkeit dieser Probe zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Gemisch von 0,003 g Malon- und 0,106 g Diäthylmalonester erstarrte beim Umrühren mit 50proz. Kalilösung zu einem kieselsäureartigen Brei. Als die Ester im Verhältnis von 0,003 g zu 0,204 g zusammengebracht wurden, erschien die Fällung nach kurzem Stehen, und als ein Gemisch von 0,003 g und 0,346 g der Probe unterworfen wurde, war die Anwesenheit des Malonesters noch deutlich erkennbar. Es läßt sich daher weniger als 1 % des Malonesters auf diese Weise nachweisen.

Zum Nachweis der Gegenwart von Monoäthyl- in Diäthylmalonester ist eine bei 20° gesättigte Kalilösung anzuwenden; das Vorhandensein ersteren Esters wird durch die Bildung eines weißen Niederschlags angezeigt:

Ein Gemisch von 0,003 g Mono- und 0,131 g Diäthylmalonester lieferte beim Stehen einen dicken, weißen Niederschlag; im Verhältnis von 0,002 g zu 0,103 g erschien nach 4 Stunden eine geringe Fällung, deren Menge beim weiteren Stehen allmählich zunahm. Man kann daher auf diese Weise die Gegenwart von etwa 2 % des Monoäthylderivats erkennen.

Diäthylester in Gegenwart von Monoäthyl- und Malonester wird durch kurzes Schütteln des Gemisches mit einer 50prozent. bezw. 25prozent. Kalilösung nachgewiesen, da er sich beim Verdünnen mit Wasser als Öltropfen abscheidet. Die Probe ist bis auf wenige Prozent Diäthylester empfindlich.

Darstellung von reinen Mono- und Dialkylmalonestern.

Um die Angabe Conrads[1]), daß nach seinem Verfahren die dialkylierten Malonester nicht neben den Monoderivaten gebildet werden, zu prüfen, wurden 100 g Malonester mit alko-

[1]) Ztschr. phys. Chem. 7, 285 (1901).

holischem Natriumäthylat und Äthyljodid behandelt. Das nach kurzem Stehen neutral reagierende Gemisch wurde zum Verjagen des Alkohols im Vakuum auf 70° erhitzt, der Rückstand mit Wasser behandelt, dann mit Äther extrahiert und den Auszug mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Bei der Destillation wurde eine Ausbeute von 105 g erhalten, wovon 101 g zwischen 209°—219° siedeten. Das Gesamtprodukt wurde unter Anwendung einer Hempelschen Säule[1]) unter 15 mm Druck fraktioniert. Als Resultat wurden 79 g zwischen 102°—103°, 18 g zwischen 103°—105° und 5 g zwischen 105°—107° siedende Körper erhalten. Die letzte Fraktion wurde analysiert.

0,2504 g Substanz gaben 0,5380 g CO_2 und 0,2004 g H_2O.

Äthylmalonester, $C_9H_{16}O_4$.	Berechnet:	C	57,4	H	8,5 %
Diäthylmalonester, $C_{11}H_{20}O_4$.	Berechnet:	C	61,1	H	9,2 „
	Gefunden:	C	58,6	H	8,9 „.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Fraktionen mit 50 prozent. Kali konnte bei allen die Gegenwart von Diäthylmalonester nachgewiesen werden. Die Fraktionen wurden unter gewöhnlichem Druck (753 mm) destilliert, wobei die niedrig siedende zwischen 207°—213°, die mittlere zwischen 212°—218° und die höher siedende Fraktion zwischen 215° bis 220° übergingen. Durch wiederholte Fraktionierung des niedrig siedenden Anteils wurde ohne Erfolg versucht, einen Äthylmalonester zu gewinnen, welcher vom Diäthylderivat frei war.

Zur Darstellung des Äthylmalonesters nach dem Ätherverfahren wurden zu 300 g trocknem Äther und 14,4 g Natriumdraht 100 g Malonester gefügt. Bei diesen Synthesen in Äther ist es vorteilhafter, die Einwirkung des Metalls ohne Zerdrücken des Drahts abzuwarten, da man dadurch seine Überführung in Natriumderivat schneller erreicht. Das Gemisch wurde zuletzt gut umgerührt, bis zum Verschwinden der letzten Spuren des Natriums auf dem Wasserbad erhitzt und nach Abkühlung 100 g (Theorie 98 g) von Äthyljodid zu-

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 47, 397; Ber. 34, 4059. Man erreicht durch eine Fraktionierung in einem solchen Apparate eine vollkommenere Trennung, als durch drei Destillationen in der gewöhnlichen Weise.

gesetzt. Es fand sofort eine Reaktion statt, bei deren Nachlassen bis zur Neutralität des Gemisches auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Wenn man den Äther zu einer zweiten Darstellung des Äthylmalonesters benutzen will, wird er auf dem Wasserbade abdestilliert[1]), sonst wird das Gemisch zuerst mit Wasser, dann mit einer schwachen Natriumcarbonatlösung ausgezogen. Das Rohprodukt wog 110 g. Bei seiner Fraktionierung, unter Anwendung einer Hempelschen Säule, wurden 80 g einer zwischen 209°—213° und 23 g einer zwischen 213° bis 215° übergehende Fraktion erhalten. Da Äthylmalonester bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke eine geringe Zersetzung erleidet, wurde durch wiederholte Fraktionierung des Produktes, mit Hempelscher Säule, im Vakuum ein konstant siedender, einheitlicher Monoäthylester zu gewinnen versucht. Dies gelang aber nicht.

Zur Reinigung von dem nach der Conradschen Methode dargestellten Äthylmalonester erhitzte Schey[2]) das Gemenge mit 33 prozent. Kalilösung, trennte den unverseiften Diäthylester durch Ausäthern, neutralisierte die Flüssigkeit mit Salzsäure und fällte in zwei Teilen durch Zusatz von Calciumchloridlösung. Nur die erste Fällung soll rein gewesen sein. Aus ihr wurde die freie Säure gewonnen, die, nach Umkristallisieren aus Benzol, nach der Fischerschen Methode in Ester verwandelt wurde. Die Ausbeute war gering, da aus 39 g des Gemisches die Gesamtfällung des Calciumsalzes nur 15 g betrug.

Diese Methode kann indessen nicht zu einer einheitlichen Verbindung führen, da die Verschiedenheit der Löslichkeitsverhältnisse der Calciumsalze der Malon- und Äthylmalonsäure zu gering ist, als daß man sie durch fraktionierte Fällung trennen kann.

Zuerst wurde eine Trennungsmethode auf das verschiedene Verhalten der Calciumsalze gegen heißes Wasser begründet. Während das Salz der Malonsäure löslicher in kaltem, als in

---

[1]) Durch Behandlung des Rückstands mit zur Auflösung des Jodids hinreichendem Wasser und Ausschütteln des Öls mit 25 % Kali, erhält man ein von Malonester freies Rohprodukt, welches man nach dem Trocknen über Calciumchlorid direkt fraktionieren kann.

[2]) Rec. des trav. chim. 16, 357 (1897).

heißem Wasser ist, sind die Verhältnisse beim Calciumäthylmalonat gerade umgekehrt.[1]) Dagegen ist das Calciumdiäthylmalonat bedeutend löslicher in kaltem, wie auch in heißem Wasser als die Salze der Malon- und Äthylmalonsäure. Vorversuche mit einer Lösung von Kaliummalonat zeigten, daß eine Lösung eines Teiles des Salzes in 160 Teilen Wasser keine Fällung beim Zusatz von Calciumchlorid gab, trotzdem das einmal ausgeschiedene Salz mehr Wasser bedarf, um es in Lösung zu bringen.

62 g Äthylmalonester wurden mit einer Lösung von 34 g Kali in 34 g Wasser versetzt. Es bildete sich zunächst ein Kristallbrei, nach kurzem Stehen fing das Gemisch an, sich zu erwärmen, und geriet alsbald ins Kochen. Nach dem Erkalten wurde mit 100 g Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, bis zum Verjagen des Äthers erhitzt und nach Zusatz von 6 g Kali eine Stunde lang zum Kochen erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser auf $1^1/_2$ l verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit einer gesättigten Calciumchloridlösung gefällt und heiß abfiltriert. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wurde im Vakuum bei 100° getrocknet und wog 38 g. Zur Überführung in den Ester wurde er mit 90 g absolutem Alkohol übergossen, und das Gemisch ohne Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. So wurden 34 g Äthylmalonester gewonnen, von denen 30 g von 211°—212° siedeten (korr., 761 mm). Dieser Anteil wurde bei 65 mm Druck destilliert, wobei er bis auf einige Tropfen zwischen 133°—134° überging. In diesem Produkt konnte die Gegenwart von Malon- oder Diäthylmalonester nicht nachgewiesen werden.

Leichter und mit etwas besserer Ausbeute kann man nach folgender Vorschrift verfahren:

75 g des Äthylmalonesters wurden eine halbe Stunde lang mit 40 g einer 25 prozent. Kalilösung geschüttelt, das ungelöste Öl (67 g) dann eine Stunde lang mit einer Lösung von 25 g Kali in 100 g Wasser am Rückflußkühler gekocht. Beim Eintragen des unzersetzten Öls in eine Lösung von 25 g Kali in 30 g Wasser fand eine heftige Umsetzung statt. Der vorhandene Diäthylester wurde durch Ausäthern entfernt, und die Lösung nach Zusatz von so viel 20 prozent. Kalilauge, daß die Menge des angewandten Alkalis 70 g betrug, zwei Stunden lang erhitzt. Sie wurde dann zu einem Liter verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert und mit Calciumchlorid gefällt. Das im Vakuum bei 100° getrocknete Salz wog 47 g und lieferte nach dem Verestern 46 g fast reinen Äthylester.

Äthylmalonethylester siedet unter geringer Zersetzung bei 211° (korr., 748 mm), unter 10 mm Druck bei 92°, und besitzt gegen Wasser von gleicher Temperatur bei 20° ein spez. Gew.

[1]) Tupoleff, Ann. Chem. 171, 245 (1874).

von 1,004. Das Produkt von Schey[1]), welches bei 203° siedete, kann der Darstellungsweise nach nicht rein gewesen sein; ein so niedriger Siedepunkt ist übrigens nur durch Anwesenheit von viel Malonester zu erklären. Auch das Perkinsche Produkt[2]), welches bei 209,5°—210,5° siedete, kann aus dem gleichen Grunde nicht rein gewesen sein. Nach meinen Versuchen kann ein solches, fast konstant siedendes Präparat noch etwa 10% an Diäthylmalonester enthalten.

Auf Natriummalonester, in Äther dargestellt, wirkt Methyljodid leicht ein, und die Umsetzung ist nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad vollendet. Das durch Destillation gewonnene Produkt wurde vom Malonester durch Ausschütteln mit einer 25 prozent. Kalilösung befreit und das rückständige Öl durch Behandlung mit einer 50 prozent. Kalilösung verseift. Der Dimethylester ist gegen Alkali weniger stabil als der Diäthylmalonester, und wird bei dieser Behandlung zersetzt. Die alkalische Lösung wurde einige Stunden lang erhitzt, dann zu 700 ccm verdünnt, neutralisiert und das durch Fällung mit Calciumchlorid erhaltene Salz wie oben in Äthylester verwandelt. Der Körper siedet bei 198,5°—199° (korr., 765 mm).

Auch Propylmalonester wurde auf ähnliche Weise rein dargestellt. Er siedet bei 225,5°—226° (korr., 771 mm Druck) und hat bei 25°, gegen Wasser von gleicher Temperatur, ein spez. Gew. von 0,9897. Zur Reinigung des Dimethylmalonesters wurde das Rohprodukt mit etwa einem Vierteil der zur Halbverseifung nötigen Menge 25 proz. Kalilauge eine Stunde lang ausgeschüttelt. Der Ester siedet bei 196°—196,5° (korr., 753 mm Druck). Der weit beständigere Diäthylmalonester wurde durch Erhitzen mit einer 50 prozent. Kalilösung vom Monoäthylderivat befreit, und siedet bei 228,5°—229,5° (korr.). In analoger Weise wurde der Dipropylmalonester rein dargestellt, welcher bei 248°—249° (korr.) siedet.

Die Darstellung der Alkylmalonester in Äther besitzt den Vorteil vor der Conradschen Methode, daß eine Verseifung des angewandten Esters fast völlig vermieden wird, wodurch, wenn das Alkylradikal des Jodids von dem Alkyl des Esters

[1]) Rec. des trav. chim. 16, 357 (1897).
[2]) Journ. chem. Soc. 45, 512 (1884).

verschieden ist, die Entstehung von gemischten Estern weniger in Betracht kommt.[1])

Alkylierung von Malon- und Acetessigester mittels Kalihydrats.

Nef[2]) hat zuerst Kali zur C-Alkylierung angewandt, wobei er zeigte, daß sie beim Erhitzen von Ketonen und Alkyljodiden mit Kali auf hohe Temperatur stattfindet.

Obwohl dem Kaliummalonester bei Gegenwart von Wasser eine sehr vorübergehende Existenz zukommt, so schien es doch möglich, daß er in Gegenwart eines leicht darauf einwirkenden Alkyljodids nicht einer Verseifung, sondern einer Alkylierung unterliegen würde. Die darauf hinzielenden Versuche zeigten, daß selbst bei Verwendung einer Verbindung von der Trägheit des Propyljodids die Reaktion hauptsächlich auf diese Weise verläuft.

Die Versuche[3]) wurden in der Weise angestellt, daß fein gepulvertes Kalihydrat einem Gemische von Alkyljodid und Malon-, bezw. Acetessigester, oder dessen Alkylderivate nach und nach zugesetzt wurde, wobei zunächst eine Umsetzung abgewartet, dann durch weiteren Zusatz des Alkalis im Gange erhalten wurde. In den meisten Fällen vollendet sich die Reaktion ohne äußeres Erhitzen, sonst erwärmt man das Gemisch zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade. Bei einigen Versuchen wurde ein Überschuß von Alkali mit Absicht angewandt, und in diesem Falle ist längeres Erwärmen nicht zu empfehlen. Zum erkalteten Gemische wurde Wasser in ausreichender Menge gesetzt, um das Kaliumjodid in Lösung zu bringen. Das Gemisch wurde dann sehr gut durchgeschüttelt, wodurch in Gegenwart von überschüssigem Alkali und bei Anwendung von Malon- oder Acetessigester diese in der Hauptsache entfernt wurden. Nach Ablassen des wäßrigen Auszugs wurde das Öl, ohne weitere Behandlung, über Calciumchlorid getrocknet und dann fraktioniert.

---

[1]) Perkin, Journ. chem. soc. 45, 510 (1884).

[2]) Ann. Chem. 310, 316 (1899).

[3]) Dieselben sind insofern als vorläufig anzusehen, als die Bedingungen zur Erzielung der günstigsten Ausbeuten nicht ermittelt worden sind.

Einem Gemisch von 20 g Malonester und 18 g Methyljodid wurden 8 g Kali zugesetzt. Beim Zusatz des Alkalis fand bald Umsetzung statt, wobei das Gemisch durch Umschütteln heiß erhalten wurde. Es wurde dann mehrmals gut durchgeschüttelt, bis zum Erkalten sich selbst überlassen, und wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Der wäßrige Auszug enthielt 0,8 g freies Alkali. Bei der Fraktionierung des Öls wurden 18 g zwischen 197,5°—199,5° siedender Methylmalonester gewonnen, welcher größtenteils zwischen 198,5°—199,5° siedete.

Zur weiteren Methylierung wurden 10 g Methylmalonester und 7 g Methyljodid mit 3,2 g (Theorie) Kali behandelt. Eine Umsetzung fand fast sofort statt. Das Gemisch blieb nach jedem Zusatz des Alkalis etwa zwei Minuten lang milchig; gegen Ende der Operation ballte sich der Niederschlag zusammen. Durch Erwärmung wurde das Alkali bis auf eine Spur aufgebraucht und bei der Verarbeitung wurden 9 g zwischen 195°—200° siedendes Produkt erhalten. Da es noch Methylmalonester enthielt, wurde es mit 4 g Methyljodid und 1 g Kali behandelt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde verarbeitet; es waren noch 0,2 g unverbrauchtes Alkali vorhanden. Gewonnen wurden 6 g von 198°—199° siedender Dimethylmalonester, welcher fast gänzlich bei 198° (korr.) überging. Es wäre daher vorteilhaft, schon bei der ersten Operation einen größeren Überschuß von Alkali anzuwenden, oder das von Kaliumjodid abgegossene, Methyljodid enthaltende Rohprodukt nochmals mit Kali zu behandeln.

Einem Gemisch von 10 g Malonester und 10 g Äthyljodid wurden 3,6 g (Theorie 3,5 g) Kali zugesetzt und, nach einstündigem Erwärmen, wie oben verarbeitet. Gewonnen wurden 7 g Äthylmalonester.

Eingehender ist das Verfahren bei der Äthylierung des Acetessigesters untersucht worden.

Für 20 g Ester und 24 g Äthyljodid wurden 9 g (Theorie 8,6 g) angewandt. Es entstand zunächst unter geringer Wärmeentwicklung das Kaliumderivat. Als etwa die Hälfte des Alkalis zugefügt war, wurde die Umsetzung lebhaft, und von diesem Punkt an wurde sie durch langsamen Zusatz mäßig gehalten. Das Produkt wurde mit Äther verdünnt, mit Ammoniak mehrmals ausgeschüttelt und fraktioniert. Ausbeute 15,6 g zwischen 196°—200° siedenden Öls.

Bei einem zweiten Versuch wurden 30 g Ester und die theoretische Menge Alkali angewandt. Zum Reaktionsprodukt wurde so viel Wasser zugesetzt, um das Kaliumjodid in Lösung zu bringen, das Gemisch gut durchgeschüttelt und das getrocknete Öl fraktioniert. Ausbeute: 21,7 g bei 197°, und 1,8 g von 198°—200° siedendem Äthylacetessigester. Unverbraucht waren 1,5 g Kali. Ein weiterer Versuch mit der Änderung,

daß das Gemisch zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt wurde, gab nur 14 g des Äthylderivats.

Weniger günstig fiel die Ausbeute aus, als fast gesättigtes, wäßriges Kali zur Anwendung kam. Aus 10 g Ester wurden nur 3,6 g Äthylacetessigester gewonnen.

Die weitere Äthylierung geht mittels Kali, wie bei allen bekannten Methoden, weit schwieriger vor sich.

3,5 g Kali wurden nach und nach einem Gemisch von 10 g Äthylacetessigester und 10 g Äthyljodid zugesetzt, wobei es warm wurde, ohne aber ins Kochen zu geraten. Im Anfang ballte sich der Niederschlag zusammen, so daß er von Zeit zu Zeit verrieben werden mußte; gegen Ende des Versuches blieb er als Pulver zurück. Nach einstündigem Erhitzen wurde verarbeitet und, neben 3 g unverbrauchtem Jodid und 1,3 g Kali, wurden 3 g von 196°—208° und 4,6 g von 208°—218° siedendem Produkt erhalten. Diese Fraktionen wurden von neuem mit Äthyljodid und Kali behandelt und das Gemisch zuletzt eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Gewonnen wurden 1,3 g von 200°—216° und 5 g von 216°—220° siedendes Produkt, indessen siedete letztere Fraktion größtenteils bei 218°.[1]) Bei der Anwendung dieser Methode zur Darstellung des Diäthylacetessigesters würde es sich empfehlen, das Öl vom Kaliumjodid zu trennen und, nach Zusatz von etwas Äthyljodid, abermals mit Alkali zu behandeln.

Als etwa die Hälfte des zur Anwendung kommenden Alkalis zu einem Gemisch von Acetessigester und Methyljodid zugefügt war, ging eine so heftige Einwirkung vor sich, daß sie durch Abkühlen gemäßigt wurde; beim weiteren Zusatz desselben ging die Umsetzung leicht von statten. Hervorzuheben ist, daß die Ausbeute an Methylacetessigester durch zu lang andauerndes Ausschütteln mit Ammoniak herabgesetzt wird, da das Methylderivat leichter als das Äthylderivat davon zersetzt wird.

---

[1]) Wislicenus (Ann. Chem. 186, 191) erhielt bei der Äthylierung in Gegenwart von Benzol etwa 25 % an Diäthylderivat; James (daselbst 226, 205) nach demselben Verfahren glaubte 55 % gewonnen zu haben, da er aber die Fraktion von 212°—215° (unkorr.) sammelte, war sein Präparat stark mit dem Monoäthylderivat verunreinigt. Im noch größeren Maße ist dies bei dem von 205°—212° siedenden Präparat von Conrad und Limpach (daselbst 192, 156) zutreffend. James glaubte mit Äther anstatt Benzol keine Umsetzung erzielen zu können; es gelingt indessen auf diese Weise, nahezu 60 % Ausbeute an Diäthylderivat zu gewinnen (Michael, Ber. 38, 2092).

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIV. Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol;

von

W. König.

Im neuesten Heft der „Berichte“[1]) veröffentlichen soeben Zincke und Mühlhausen eine interessante Arbeit, welche sich mit den von Stenhouse[2]) entdeckten und später von Schiff[3]) eingehender studierten, bei der Einwirkung von aromatischen Aminen und deren Salzen auf Furfurol entstehenden Farbstoffen beschäftigt. Die genannten Autoren weisen nach, daß diese Verbindungen nicht — wie Schiff glaubhaft zu machen versuchte — Analoga der Triphenylmethanfarbstoffe sind, sondern derselben Klasse von farbigen Körpern angehören, die vor ca. 3 Jahren gleichzeitig von Zincke[4]) bei der Aufspaltung von Dinitrophenylpyridoniumchlorid vermittelst aromatischer Amine und von König[5]) bei der Einwirkung dieser Basen auf Cyanpyridoniumhalogenid erhalten worden waren.

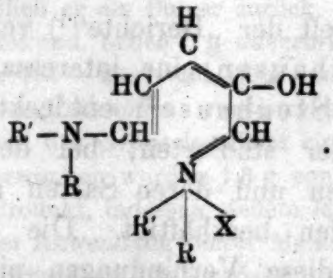
Die zitierte Abhandlung veranlaßt mich nun früher, als ich ursprünglich beabsichtigte, zu der Mitteilung, daß ich mir über die Zusammengehörigkeit der erwähnten Farbstoffe in ein und dieselbe Kategorie schon vor mehr denn zwei Jahren durch einige Versuche Gewißheit verschafft habe. Da indessen zu jener Zeit noch nicht genügend Licht über Bildungsweise und Konstitution der erwähnten, vom Pyridin derivierenden Farbbasen verbreitet war, stellte ich für einige Zeit die weitere Bearbeitung der Furfurol-Reaktion zurück, und habe erst vor kurzem deren Studium wieder aufgenommen. Die

[1]) Ber. 38, 3824. [2]) Ann. Chem. 156, 199.
[3]) Ann. Chem. 201, 355 u. 239, 349.
[4]) Ann. Chem. 333, 311.
[5]) Dies. Journ. [2] 69, 105; 70, 19.

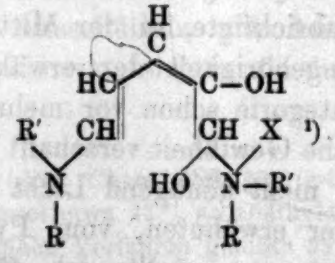
dabei erhaltenen Resultate decken sich teilweise mit denen der Zinckeschen Arbeit. Sie seien hier in aller Kürze mitgeteilt.

Theoretisches.

Die aus Furfurol entstehenden Farbstoffe besitzen mit großer Wahrscheinlichkeit, wie aus ihrer Bildung und mehr noch aus ihrer, von Zincke durchgeführten Synthese vermittelst Cyan-β-Oxypyridoniumbromid hervorgeht, die allgemeine Struktur:



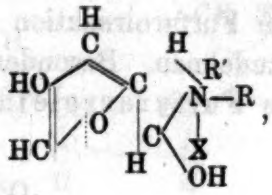
Sie kristallisieren sämtlich, gleich den von Zincke und König früher beschriebenen Körpern, mit 1 Mol. H_2O, das verhältnismäßig fest gebunden ist, da es selbst beim Kochen mit Alkohol nicht entfernt werden kann. Es spielt jedenfalls gar nicht die Rolle eines Kristallwassermoleküls, scheint sich vielmehr in chemischer Bindung zu befinden, möglicherweise so, wie es durch folgende Strukturformel zum Ausdruck gebracht wird:



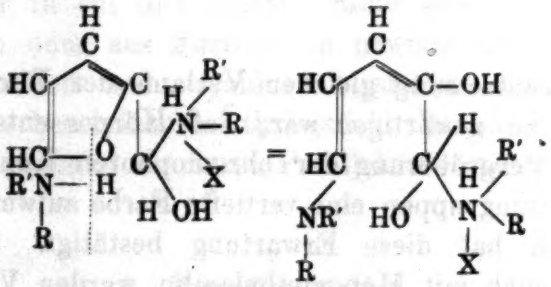
Unter Zugrundelegung dieser Formel erklärt sich alsdann die Bildung der Farbstoffe sehr einfach wie folgt:

Durch Einwirkung eines Moleküls Amin und eines Moleküls Säure bilden sich zunächst für einen Moment Additionsprodukte von der Konstitution:

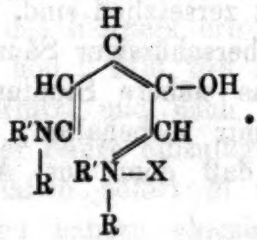
[1]) R = Aryl, R′ = H, bezw. Alphyl, X = Säurerest.



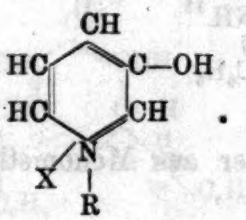
welche jedoch sofort mit einem zweiten Molekül des Amins weiter reagieren unter Sprengung des Furanringes an der punktierten Stelle:



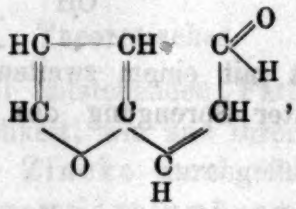
Spaltet man das Molekül Wasser ab, was durch vorsichtiges Erhitzen der Farbstoffe im Vakuum oder in manchen Fällen durch Umkristallisieren derselben aus Eisessig bewirkt werden kann, so entstehen schließlich Körper von der Formel:



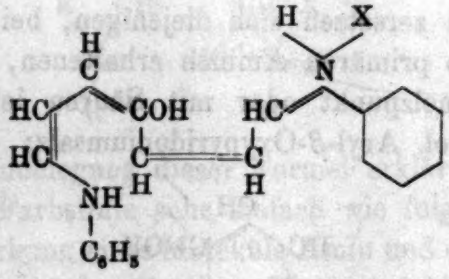
Von diesen zersetzen sich diejenigen, bei denen $R' = H$ ist, also die aus primären Aminen erhaltenen, durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Säuren leicht in 1 Mol. Amin und 1 Mol. Aryl-β-Oxypyridoniumsalz:



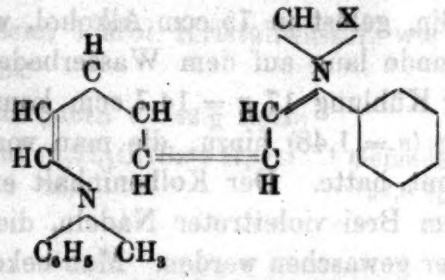
Es lag nahe, die Furfurolreaktion auch auf analog konstituierte Körper auszudehnen. Besonders interessieren mußte in dieser Hinsicht das Furfuracroleïn:



weil bei Voraussetzung gleichen Verlaufs der Einwirkung von Arylaminen zu gewärtigen war, daß Körper entständen, die infolge der Vergrößerung der chromophoren Kohlenstoffkette um zwei Methingruppen eine vertiefte Farbe aufweisen würden. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Sowohl mit Anilin, als auch mit Monomethylanilin wurden Verbindungen erhalten, die in blaugrünen Nädelchen kristallisieren und deren alkoholische Lösungen rein blau gefärbt sind. Sie wurden bisher nur in so geringer Menge gewonnen, daß eine eingehendere Untersuchung noch nicht erfolgen konnte, zumal da diese durch den Umstand erschwert wird, daß die blauen Körper äußerst leicht zersetzlich sind. Dies ist besonders der Fall bei Gegenwart überschüssiger Säure, wobei braune Farbstoffe entstehen. Das nähere Studium dieser interessanten Körper möchte ich mir vorbehalten; es wird jedenfalls die Ansicht bestätigen, daß dem aus Anilin erhältlichen die Struktur:



zukommt, während der aus Monomethylanilin zu gewinnende die Konstitution:



besitzen dürfte. — Die Körper zeigen in vieler Hinsicht Ähnlichkeit mit den bekannten blauen Cyaninen, mit denen sie offenbar in ein und dieselbe Reihe gehören, während die aus Pyridin oder aus Furfurol zu gewinnenden Verbindungen Analoga zu den roten Cyaninen darstellen, deren Typus das von Miethe beschriebene Äthylrot ist. In einer bald folgenden Mitteilung gedenke ich diesen Parallelismus näher auseinanderzusetzen.

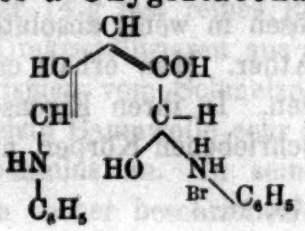
Experimentelles.

Näher untersucht worden sind bisher nur die aus Anilin und p-Phenetidin entstehenden Farbstoffe. Auch mit m- und p-Nitranilin konnten farbige Körper erzeugt werden, die sich indessen etwas anders verhalten, als jene. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Die Darstellung des Körpers erfolgt am besten so, daß man 1 Mol. Furfurol und 2 Mol. des Amins in alkoholischer Lösung kurze Zeit erhitzt und nach dem Abkühlen 1 Mol. mit Alkohol verdünnter Säure hinzufügt.

Die Farbstoffe fallen sofort in vorzüglicher Ausbeute, schön kristallisiert und nahezu chemisch rein aus. Sie besitzen, offenbar infolge der β-ständigen Hydroxylgruppe, gleich dem früher von mir beschriebenen, aus p-Amidophenol und Cyanpyridoniumbromid darstellbaren Farbstoff, ganz beträchtliche Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Bromhydrat des α-Oxyglutaconaldehyddianilids,



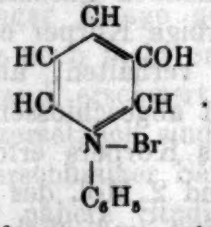
18,6 g Anilin, gelöst in 75 ccm Alkohol, werden mit 9,6 g Furfurol $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann fügt man unter Kühlung 17 g = 14,7 ccm konzentrierte Bromwasserstoffsäure (s = 1,48) hinzu, die man vorher mit 10 ccm Alkohol verdünnt hatte. Der Kolbeninhalt erstarrt fast momentan zu einem Brei violettroter Nadeln, die nach dem Absaugen mit Äther gewaschen werden. Man bekommt so ca. 22 g fast reinen Farbstoff. Durch Umkristallisieren aus Essigsäure erhält man prismatische Kristalle mit tiefblauem Oberflächenschimmer. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 164°—165°. Der Körper färbt Seide und tannierte Baumwolle tiefrot, die ungebeizte Pflanzenfaser rosenrot an.

0,2047 g Substanz gaben nach Carius 0,1053 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N_2Br$:	Gefunden:
Br	22,02	21,89 %

Spaltung des Farbstoffs.

Sie liefert 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Phenyl-β-oxypyridoniumbromid:



Man verfährt am besten so, wie ich es früher[1]) für die aus Pyridin entstehenden Farbstoffe angegeben habe:

20 g des Dianilids werden mit 100 ccm Nitrobenzol erhitzt. Bei ca. 150° schlägt die tiefrote Farbe der Flüssigkeit in Schmutziggelb um. Man läßt erkalten, gibt Wasser und reichlich Äther zu und schüttelt im Scheidetrichter gut durch. Die wäßrige Lösung hinterläßt nach vorherigem Kochen mit Tierkohle beim Eindunsten auf dem Wasserbade einen zähen Sirup, der bald zu einem Brei weißer Nadeln erstarrt. Man reinigt diese durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit trocknem Äther. Man erhält ca. 8 g weiße Nadeln, die bei 129° schmelzen. In ihren Eigenschaften gleichen sie dem von Zincke beschriebenen Körper, nur enthalten sie, im

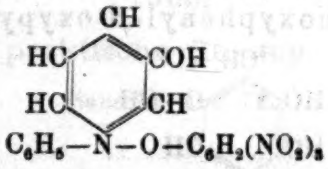
[1]) Dies. Journ. [2] 70, 31.

Gegensatz zu diesem, 1 Mol. Kristallwasser, wie aus folgender Analyse hervorgeht.

0,2346 g Substanz gaben 0,1642 g AgBr.

	Berechnet auf $C_{11}H_{10}ONBr + H_2O$:	Gefunden:
Br	26,6	26,8 %.

Das Pikrat:

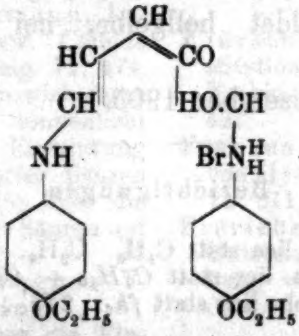


entsteht leicht beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure. Es bildet feine hellgelbe Nädelchen, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen sind und dann den Schmelzp. 219° zeigen.

0,1024 g Substanz gaben 0,1903 g CO_2 und 0,0284 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_8N_4$:	Gefunden:
C	50,98	50,7 %
H	3,02	3,1 „.

Bromhydrat des α-Oxyglutaconaldehyd-di-p-phenetidids,



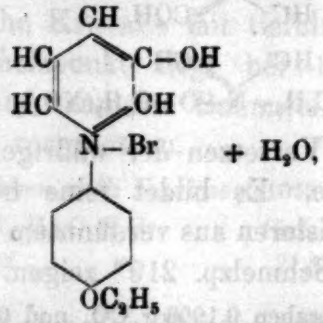
Aus 13,7 g p-Phenetidin, gelöst in 40 ccm absol. Alkohol, 4 ccm Furfurol und 7,3 ccm mit wenig Alkohol verdünnter konzentrierter Bromwasserstoffsäure erhält man auf die oben beschriebene Weise über 14 g fast reines Produkt. Der Farbstoff bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure prachtvoll blau glänzende Prismen vom Schmelzp. 157°–158°. Er färbt Seide und ungebeizte Baumwolle sehr schön, aber unecht in der Farbe des Rhodamins an. In seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem vorher beschriebenen Körper.

0,1017 g Substanz gaben 0,2066 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{27}N_2O_4Br$:	Gefunden:
C	55,88	55,44 %
H	6,03	5,89 „.

Die freie Base konnte nur als ölige, gelbe Masse erhalten werden.

Bei der Spaltung, die ganz ähnlich wie bei dem Anilinfarbstoff ausgeführt werden kann, erhält man aus 8 g Farbstoff ca. 4 g p-Äthoxyphenyl-β-oxypyridoniumbromid:



das nach dem Reinigen farblose, irisierende Blättchen vom Schmelzp. 167°—168° darstellt. Es ist äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0,1856 g Substanz gaben 0,3365 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2NBr, H_2O$:	Gefunden:
C	49,65	49,46 %
H	5,14	5,43 „.

Das Pikrat bildet hellgelbe, bei 207° schmelzende Nädelchen.

Dresden, 2. Dezember 1905.

Berichtigungen.

Bd. 71.

S. 165 Zle. 8 v. u. lies statt C_4H_8 C_3H_8.
S. 166 Zle. 9. v. ob. lies statt CaH_{2b} + CaH_{2b} =
S. 176 Zle. 19. v. ob. lies statt fh_c $2fh_c$.

Bd. 72.

S. 117 ist in der 3. Formel CO mit O zu verbinden:

S. 120 ist in Formel 15 das oberste Hydroxyl zu tilgen.
S. 131 Zle. 9 v. ob. lies statt Benzil Benzilsäure.
S. 132 Zle. 15 v. ob. lies statt 2,5 3,5.
S. 139 Zle. 3 v. ob. lies statt zwischen neuen zwischen den neuen.
S. 160 Zle. 16 v. ob. ist 47,56 gefunden einzuschalten.
S. 388 Zle 16 v. ob. lies statt Buchner Bodländer.
S. 461 Zle. 15 v. unten fallen die Worte Wagner im fort.
S. 461 Note 2 statt Ztschr. anorg. Chem. 34, 145: Ostwald, Elektrochemie, S. 833.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1905.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 71 und 72.

Autorenregister.

Alber, E., über 7-Amidochinaldin 71, 39.

Bamberg, R., s. R. von Walther u. R. Bamberg.

Bauer. H., Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung 72, 201.

Bauer, L., s. R. Gnehm u. L. Bauer.

Beckmann, E., Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig 71, 474.

Benrath, A., Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht 72, 220; über die Einwirkung schwacher konzentrierter Säuren auf Metallchloride 228; über die Einwirkung schwacher Säuren auf Metallchloride 238.

Boening, A., s. D. Wagner, V. Ljwoff u. A. Boening.

Bucherer, H. Th., über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- u. Hydroxylverbindungen 71, 433.

Busch, M., u. W. Wolbring, über die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen u. Malonsäure 71, 366.

Christensen, A., über Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde 71, 1.

Cohen, W., s. P. Jannasch u. W. Cohen.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 71, 30, 133, 305; 72, 1, 14, 26, 211, 297.

Dessler, W., Berichtigung 71, 248.

Erlenmeyer jun., E., über die Bildung von Lävulinsäure u. von Alkohol aus Zucker 71, 382.

Flürscheim, B., über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. 2. Mitteilung 71, 497.

Franzen, H., über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung 72, 211.

Frerichs, G., u. L. Hartwig, Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure 72, 489.

Gans, J., s. L. Vanino u. J. Gans.

Gnehm, R., zur Kenntnis des Äthylbenzylanilins 71, 150.

Gnehm, R., u. L. Bauer, zur Kenntnis der Oxazone 72, 249.

Goldschmidt, C., quantitative Bestimmung des Formaldehyds 72, 343; über den Nachweis von Formaldehyd 72, 536.

Gustavson, G., über die bei der Synthese der Benzolhomologen nach Friedel u. Crafts entstehenden, Chlorwasserstoff, Koh-

lenwasserstoffe u. Aluminiumchlorid enthaltenden Verbindungen 72, 57.
Gutbier, A., u. G. Hofmeier, über colloïdale Metalle der Platinreihe 71, 358, 452.
Gutbier, A., u. J. Lohmann, Versuche zur Darstellung des Nitroxylchlorids 71, 182.
Gutbier, A., u. W. Wagenknecht, Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Tellurs nach G. Frerichs 71, 54.

Harter, H., s. C. Willgerodt u. H. Harter.
Hartwig, L., s. G. Frerichs u. L. Hartwig.
Heller, G., u. H. L. Meyer, über Fluorescein u. die Nichtexistenz des β-Nitro-p-dibrombenzols 72, 197.
Henrich, F., Berichtigung 71, 56.
Hensgen, C., zur Dissoziation der Elektrolyte 72, 345.
Herz, W., s. A. Ladenburg u. W. Herz.
Herzog, F., s. C. Willgerodt u. F. Herzog.
Hesse, O., zur Kenntnis der Cotorinden 72, 243.
Hille, W., s. J. Tröger u. W. Hille, sowie J. Tröger, W. Hille u. P. Vasterling.
Hofmeier, G., s. A. Gutbier u. G. Hofmeier.
Holmberg, B., Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren 71, 264.
Hüthig, O., s. H. Walbaum u. O. Hüthig.

Jannasch, P., ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden 72, 35; über die Vertreibung der Ammonsalze nach Fällungen bei Gegenwart von Ammonsalzen 38.
Jannasch, P., u. W. Cohen, über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin 72, 14.
Jannasch, P., u. F. Rühl, über die Trennung des Eisens von Mangan u. Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums u. Chroms von Mangan, Zink, Nickel u. Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit 72, 1.
Jannasch, P., u. J. Schilling, über die quantitative Trennung des Eisens u. Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin 72, 26.
Jorissen, W. P., u. W. E. Ringer, die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid 72, 173.

Kasansky, A., über das Verhalten von Bernsteinsäureäthylester zu Jodallyl in Gegenwart von Zink. Synthese des γ-Diallylbutyrolaktons u. seine Eigenschaften 71, 249.
Kondakow, J., stereoisomere Menthole 72, 185.
Kondakow, J., u. J. Schindelmeiser, synthetisches u. natürliches Phellandren 72, 193.
König, W., Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol 72, 555.

Ladenburg, A., u. W. Herz, über die Benzylimide der Äpfelsäure 71, 152.
Lagerlöf, D., Antwort an Herrn Jul. Thomsen hinsichtlich seiner Beurteilung (Januar 1905) meiner „Thermochemischen Studien“ 72, 80.
Liebig, H. von, über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin 72, 105.
Liesche, O., s. G. Lockemann u. O. Liesche.
Lindenberg, W., s. C. Willgerodt u. W. Lindenberg.
Ljwoff, V., s. D. Wagner, V. Ljwoff u. A. Boening.
Lockemann, G., u. O. Liesche, über die Akroleïndarstellung nach dem Borsäureverfahren 71, 474.
Lohmann, J., s. A. Gutbier u. J. Lohmann.
Lottermoser, A., über einige Adsorptionsverbindungen des colloïdalen Silbers u. anderer anorganischer Colloïde mit organischen Colloïden 71, 296; über colloïdale Salze I (Silbersalze) 72, 39.
Lovén, J. M., Beiträge zur Kenntnis der optisch aktiven Phen-

äthylamine (α-Aminoäthylbenzole) 72, 307.
Lutz, O., über die Benzylmalimide von Giustiniani 71, 34.

Marek, J., ein einfacher Gasdruckregulator 71, 431.
Marko, D., über Allylmethylisobutylcarbinol 71, 258.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 71, 153, 296, 433; 72, 39.
Meyer, H. L., s. G. Heller u. H. L. Meyer.
Meyer, Jul., zur Theorie der Autoxydation 72, 278.
Michael, A., über die Darstellung reiner Alkylmalonester 72, 537.
Michnowitsch, P., über die β-Äthylphenyläthylenmilchsäure 71, 427.
Mohr, E., Beitrag zur Kenntnis der Lossenschen Umlagerung 71, 133; Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung u. ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen 71, 305; Beitrag zur Kenntnis der Hofmannschen Reaktion 72, 297.

Rechenberg, C. von, u. W. Weisswange, Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen 72, 478.
Reitzenstein, F., u. O. Runge, über den Einfluß der Stellung von Methyl- und Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe 71, 57.
Ringer, W. E., s. W. P. Jorissen u. W. E. Ringer.
Rogow, M., über eine Klasse von in wäßrigen Alkalien unlöslichen Phenolen 72, 315.
Rühl, F., s. P. Jannasch u. F. Rühl.
Runge, O., s. F. Reitzenstein u. O. Runge.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. A. Saytzeff zu Kasan 71, 249, 258, 417, 422, 427.
Saytzeff, A., u. N. Saytzeff, das Verhalten einiger Salze der aus Ölsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten Dioxystearinsäure beim Erhitzen auf hohe Temperaturen 71, 422.
Saytzeff, N., s. N. u. A. Saytzeff.
Schilling, J., s. P. Jannasch u. J. Schilling.
Schindelmeiser, J., s. J. Kondakow u. J. Schindelmeiser.
Stollé, R., über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XVIII. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin 71, 30.

Thomae, C., über einige Derivate des p-Amidotriphenylmethans 71, 566.
Thomsen, Jul., allgemeine Theorie der Verbrennungs- u. Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im gas- oder dampfförmigen Zustande, nebst Beurteilung der Resultate der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten „Thermochemischen Studien“ 71, 164; Herrn Daniel Lagerlöfs Antwort 72, 341.
Tröger, J., u. W. Hille, über arylsulfonierte Amide, Nitrile u. Thioamide der Essigsäure 71, 201.
Tröger, J., W. Hille, u. P. Vasterling, über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-m-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat 72, 511.
Tröger, Jul., u. P. Vasterling, über die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindungen von arylsulfonierten Acetonitrilen 72, 323.
Tröger, J., u. F. Volkmer, über die Anlagerung von Hydroxylamin an arylsulfonierte Acetonitrile 71, 236.

Vanino, L., u. J. Gans, über die Bologneser Leuchtsteine 71, 196.
Vasterling, P., s. J. Tröger u. P. Vasterling, sowie J. Tröger, W. Hille u. P. Vasterling.
Volkmer, F., s. J. Tröger u. F Volkmer.

Wagenknecht, W., s. A. Gutbier u. W. Wagenknecht.
Wagner, D., V. Ljwoff u. A. Boening, über die Wirkung der

Schwefelsäure auf einige Glycerine, die durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit einem Allylradikal erhalten werden 71, 417.
Walbaum, H., u. O. Hüthig, über das Gingergrasöl 71, 459.
Walther, R. von, u. R. Bamberg, über einige Derivate des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins 71, 153.
Weisswange, W., s. C. von Rechenberg u. H. Weisswange.
Willgerodt, C., über Abkömmlinge des p-Dichlor-, p-Dibrom- u. v-m-Dibrom-Jodbenzols mit mehrwertigem Jod 71, 540.
Willgerodt, C., u. H. Harter, über p-Äthylphenylhydrazin, Pikryl- u. o-p-Dinitrophenyl-p-äthylphenylhydrazin u. Derivate derselben 71, 409.
Willgerodt, C., u. F. Herzog, über Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. 2-Nitro-5-chlorphenyl-2, 4, 5-trimethylphenylhydrazin u. Derivate derselben 71, 385.
Willgerodt, C., u. W. Lindenberg, über p-Xylylhydrazin, Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin 71, 398.
Wolbring, W., s. M. Busch u. W. Wolbring.

Sachregister.

Acetaldehyd C_2H_4O.
Acetamide, über arylsulfonierte A. (J. Tröger u. W. Hille) 71, 204; Verhalten derselben gegen Halogene 211 u. ff.
Acetonitrile, über arylsulfonierte A. (J. Tröger u. W. Hille) 71, 225; über die Anlagerung von Hydroxylamin an arylsulfonierte A. (J. Tröger u. F. Volkmer) 71, 236; über die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindungen von arylsulfonierten A.n (J. Tröger u. P. Vasterling) 72, 323.
Akroleïn C_3H_4O.
Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ s. Gingergrasöl.
Alkaloïde s. Chinaalkaloïde.
Alkohol, über die Bildung von Lävulinsäure und von A. aus Zucker (E. Erlenmeyer jun.) 71, 382.
Alkohole, ungesättigte tertiäre, s. Glycerine.
Alkoholoxyde s. Glycerine.
Alkoholsäuren s. Estersäuren.
Alkylmalonester s. Malonester.
Allyljodid C_3H_5J.
Allylmethylisobutylcarbinol $C_9H_{18}O$.
Allylradikal s. Glycerine.
Aluminiumchloridfermente s. Synthese.
Ameisensäure CH_2O_2.
Amide s. Acetamide u. Thioacetamide.
Amidochinaldin $C_{10}H_{10}N_2$.
p-Amidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N$.
Amidoverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische A. (H. Th. Bucherer) 71, 433.
Amidoxime, Darstellung von arylsulfonierten A.n (J. Tröger u. F. Volkmer) 71, 236.
o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin $C_{15}H_{18}N_2$.
α-Aminoäthylbenzole s. Phenäthylamine.
Analyse s. Hydroxylamin u. Formaldehyd.
Äpfelsäure s. Benzylmalimide.
Äthoxy-m-oxytritansäurelakton $C_{22}H_{18}O_3$.
Äthylalkohol C_2H_6O.
Äthyläther $C_4H_{10}O$.
Äthylbenzylanilin $C_{15}H_{17}N$.
Äthylenmilchsäure $C_3H_6O_3$.
p-Äthylphenylhydrazin $C_8H_{12}N_2$.

Autoxydation, zur Theorie der Aut. (J. Meyer) 72, 278.
Azo- u. Hydrazoformaldoxime (M. Busch u. W. Wolbring) 71, 376 u. ff.

Benzalanilin $C_{13}H_{11}N$.
Benzalazin $C_{14}H_{12}N_2$.
Benzalbenzylamin $C_{14}H_{13}N$.
Benzaldehyd C_7H_6O.
Benzalphenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2$.
Benzhydrol s. Tetramethyldiamidobenzhydrol.
Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.
Benzolazodiäthylanilin $C_{16}H_{19}N_3$.
Benzolhomologen s. Synthese.
Benzolkern, Substitution im B. (B. Flürscheim) 71, 498.
Benzoylchloramid C_7H_6ONCl.
Benzylaceton $C_{10}H_{12}O$.
Benzylamin C_7H_9N.
Benzyläthylessigsäure $C_{11}H_{14}O_2$.
Benzylmalimide, über die B. von Giustiniani (O. Lutz) 71, 34; (A. Ladenburg u. W. Herz) 152.
Berichtigung (F. Henrich) 71, 56; (W. Dessler) 71, 248.
Bernsteinsäureäthylester $C_8H_{14}O_4$.
Bindung s. Doppelbindungen u. Kohlenstoffdoppelbindung.

Carvon s. Gingergrasöl.
Chinaalkaloïde, über Dibromadditionsprodukte der Ch. (A. Christensen) 71, 1.
Chinaldin s. Amidochinaldin.
Cinchonidin s. Chinaalkaloïde.
Cölestinblau, über C. (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 257; Benzolsulfosäureester des C.s 264.
Colloïde, über einige Adsorptionsverbindungen des colloïdalen Silbers u. anderer anorganischer C. mit organischen C.n (A. Lottermoser) 71, 296; über colloïdale Metalle der Platinreihe I (A. Gutbier u. G. Hofmeister) 71, 358; über colloïdale Silbersalze (A. Lottermoser) 72, 39.
Cotellin (O. Hesse) 72, 246.
Cotorinden, zur Kenntnis der C. (O. Hesse) 72, 243.
ψ-Cumylhydrazin $C_9H_{14}N_2$.
Cyanessigsäure $C_3H_3O_2N$.

Destillation, D. von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen (C. von Rechenberg u. W. Weisswange) 72, 478.
γ-Diallylbutyrolakton $C_{10}H_{14}O_2$.
γ-Diallyl-γ-oxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$.
Diäthoxytritansäure $C_{24}H_{24}O_4$.
Diazobenzolsulfat $C_6H_6O_4N_2S$.
Diazoniumverbindungen, über die Reaktion zwischen D. u. Malonsäure (M. Busch u. W. Wolbring) 71, 366.
Diazo-m-toluolchlorid $C_7H_7N_2Cl$.
Dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_{11}O_3N$.
p-Dibromjodbenzol $C_6H_3Br_2J$.
p-Dibromjodobenzol $C_6H_3Br_2JO_2$.
p-Dibromjodosobenzol $C_6H_3Br_2JO$.
p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumhydroxyd $C_8H_7OCl_2Br_2J$.
p-Dibromphenyljodiniumhydroxyd $C_6H_7OBr_2J$.
p-Dichlorjodbenzol $C_6H_3Cl_2J$.
p-Dichlorjodobenzol $C_6H_3Cl_2IO_2$.
p-Dichlorjodosobenzol $C_6H_3Cl_2JO$.
p-Dichlorphenyljodiniumhydroxyd $C_6H_4OCl_2J$.
Diffusion s. Dissoziation.
Dihydrocuminalkohol s. Gingergrasöl.
Dimethoxytritansäure $C_{22}H_{20}O_4$.
Dinitranilin s. Reduktion.
Dinitroazoxybenzol s. Reduktion.
Dinitrobenzol s. Reduktion.
β-Dinitro-p-dibrombenzol, über die Nichtexistenz des β-D.s (G. Heller u. H. L. Meyer) 72, 197.
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.
Dioxytritansäure $C_{20}H_{16}O_4$.
Dioxytritansäurelakton $C_{20}H_{14}O_3$.
Dipenten s. Gingergrasöl.
Dissoziation, zur D. der Elektrolyte (C. Hensgen) 72, 345.
Dithiocarbondiglykolsäure $C_5H_6O_5S_2$.
Doppelbindungen, über 1:4-Addition bei benachbarten (konjugierten) D. (B. Flürscheim) 71, 503.

Eisenchlorid, Oxydationswirkungen des E.s im Sonnenlicht (A. Benrath) 72, 220; Einw. des E.s auf schwache konz. Säuren 229.
Elektrolyte, zur Dissoziation der E. (C. Hensgen) 72, 345.
Essigsäure $C_2H_4O_2$.
Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$.
Estersäuren, E. von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren (B. Holmberg) 71, 264.

Farbcharakter s. Triphenylmethanfarbstoffe.
Fermente s. Synthese.
Fluorescein $C_{20}H_{12}O_5$.
Formaldehyd CH_2O.
Formazylwasserstoff $C_{13}H_{12}N_4$.
Furfurol, Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus F. (W. König) 72, 555.

Gallamid $C_7H_7O_4N$.
Gallaminblau, Benzolsulfosäureester des G.s (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 262; Diacetylderivate des letzteren 267.
Gasdruckregulator, ein einfacher G. (J. Marek) 71, 431.
Geraniol s. Gingergrasöl.
Gingergrasöl, über das G. (H. Walbaum u. O. Hüthig) 71, 459.
Glycerine, über die Wirkung der Schwefelsäure auf einige Gl., die durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit reinem Allylradikal erhalten werden (D. Wagner, V. Ljwoff u. Al. Boening) 71, 417; Alkoholoxyd aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethyläthylcarbinols 418; Alkoholoxyd aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethylpropylcarbinols 419; Alkoholoxyd aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethylnormalbutylcarbinols 420.
Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$.

Harnstoff CH_4ON_2.
Heterocyklische Verbindungen s. Hydrazinderivate.
Hofmannsche Reaktion, Beitrag zur Kenntnis der H. R. (E. Mohr) 72, 297.
Hydrazinderivate, über die Überführung von H.n in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé) XVIII. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin 71, 30.
Hydrazone, über die Reduktion von H.n in saurer Lösung (H. Franzen) 72, 211.
Hydroxylamin, über die Anlagerung von H.n an arylsulfonierte Acetonitrile (J. Tröger u. F. Volkmer) 71, 236; über die Trennung des Eisens von Mangan u. Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums u. Chroms von Mangan, Zink, Nickel u. Magnesium durch H. in ammoniakalischer Flüssigkeit (P. Jannasch u. F. Rühl) 72, 1; über quantitative Trennungen bei Gegenwart von H. (P. Jannasch u. W. Cohen) 72, 14; über die quantitative Trennung des Eisens u. Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch H. (P. Jannasch u. J. Schilling) 26; ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden (P. Jannasch) 35; über die Vertreibung der Ammonsalze nach Fällungen bei Gegenwart von Ammonsalzen (P. Pannasch) 38.
Hydroxylverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische H. (H. Th. Bucherer) 71, 433.
Hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2$.

Iridium s. Platinreihe.
Isomerie, über geometrische I. (B. Flürscheim) 71, 506.
Isotonie s. Dissoziation.

Ketostearinsäure s. Dioxystearinsäure.
Kohlenstoffdoppelbindung, Beitrag zur Natur der K. (H. Bauer) 72, 201.
Kontraktionskoëffizienten s. Molekularvolumina.

Lävulinsäure $C_5H_8O_3$.
Leuchtsteine, über die Bologneser L. (L. Vanino u. J. Gans) 71, 196.
Leukobasen, Darstellung verschiedener L. (F. Reitzenstein u. O. Runge) 71, 103 u. ff.; Einwirkung von 1,2,4-Chlornitrobenzol auf verschiedene L. 125 u. ff.
Licht, Einfluß des L. auf die Oxydationsgeschwindigkeit bei Benzaldehyd (W. P. Jorissen u. W. E. Ringer) 72, 178; Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnen-L. (A. Benrath) 72, 220.
Limonen s. Gingergrasöl.
Lossensche Umlagerung, Beitrag zur Kenntnis der L. U. (E. Mohr) 71, 133.
Lösungen s. Dissoziation.

Malimide s. Benzylmalimide.
Malonester, über die Darstellung reiner Alkyl-M. (A. Michael) 72, 537.
Malonsäure $C_3H_4O_4$.
Menthol, Berichtigung betr. l- u. d-M. (W. Dessler) 71, 248; über stereoisomere M.e (J. Kondakow) 72, 185.
Metalle, über die Trennung von M.n durch Hydroxylamin (P. Jannasch) 72, 1, 14, 26, 35, 38.
Metallchloride, über die Einwirkung schwacher konzentrierter Säuren auf M. (A. Benrath) 72, 228; über die Einw. schwacher Säuren auf M. 238.
Methoxyl-m-oxytritansäurelakton $C_{21}H_{18}O_3$.
Methylalkohol CH_4O.
Methylgruppen, über den Einfluß der Stellung von M. u. Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe (F. Reitzenstein u. O. Runge) 71, 57.
Molekularvolumina, die M. der Neutralsalze in Lösung u. die Kontraktionskoëffizienten (C. Hensgen) 72, 367.

Naphtalin-α-azodiäthylanilin $C_{20}H_{21}N_3$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
Nitrile s. Acetonitrile.
Nitrobenzolsulfonchlorid s. Reduktion.
Nitrobenzolsulfonsäureester s. Reduktion.
Nitrokörper, über Reduktion aromatischer N. (B. Flürscheim) 71, 508, 514 u. ff.
Nitroxylchlorid, Versuche zur Darstellung des N.s (A. Gutbier u. J. Lohmann) 71, 182.

Öle, ätherische, s. Gingergrasöl.
Osmium s. Platinreihe.
Osmose s. Dissoziation.
Oxazone, zur Kenntnis der O. (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 249; Diäthylamidoazokörper 249; vergleichende Versuche über die Bildung der O. 254; Darstellung von Sulfosäureestern der O. 261.
Oxybenzaldehyd $C_7H_6O_2$.
Oxydationsgeschwindigkeit s. Licht.
Ozon s. Autoxydation.

Palladium s. Platinreihe.
Phellandren, synthetisches u. natürliches Ph. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) 72, 193; s. a. Gingergrasöl.
Phenäthylamin $C_8H_{11}N$.
Phenole, über eine Klasse von in wäßrigen Alkalien unlöslichen Ph.n (M. Rogow) 72, 315.
Phenyläthylamin $C_8H_{11}N$.
Phenyläthylharnstoff $C_9H_{12}ON_2$.
Phenylessigsäuren, Tabelle über Ph. (H. von Liebig) 72, 117 u. ff.
Phenylisocyanat C_7H_5ON.
Phosphore s. Leuchtsteine.
Platinreihe, über colloïdale Metalle der Pl. (A. Gutbier u. G. Hofmeister) 71, 358; 452.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.
Prune, Benzolsulfosäureester des P. (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 264; o- u. p-Toluolsulfosäureester des P. 265; Acetylderivate des P. 269 u. ff.
Pyridinfarbstoffe, Notiz über die Bildung von P. aus Furfurol (W. König) 72, 555.

Racemische Verbindungen s. Spaltbarkeitsbeweis.
Reduktion, über R. aromatischer Nitrokörper (B. Flürscheim) 71, 508, 514 u. ff.; über die R. von Hydrazonen in saurer Lösung (H. Franzen) 72, 211.
Resorcin $C_6H_6O_2$.
Resorcinmonoalkyläther, Berichtigung betr. R. (F. Henrich) 71, 56.
Rhodium s. Platinreihe.
Ruthenium s. Platinreihe.

Salzlösungen, die sog. S. (C. Hensgen) 72, 395.
Sauerstoff, Wertigkeit des S. (J. Meyer) 72, 281.
Schweflige Säure, über die Einwirkung von schw. S. auf Diazo-m-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat (J. Tröger, W. Hille u. P. Vasterling) 72, 511.
Schwefligsaure Salze, über die Einwirkung schw. S. auf aromatische Amido- u. Hydroxylverbindungen (H. Th. Bucherer) 71, 433.
Silber, über einige Adsorptionsver-

bindungen des colloïdalen S.s u. anderer anorganischer Colloïde mit organischen Colloïden (A. Lottermoser) 71, 296; über colloïdale Salze des S.s 72, 39.
Spaltbarkeitsbeweis, Sp. ohne direkte Spaltung u. Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen (E. Mohr) 71, 305.
Stereoisomerie s. Menthole.
Substitutionsgesetze, über die S. bei aromatischen Verbindungen (B. Flürscheim). II. Mitteilung 71, 497.
Sulfite u. Sulfitreaktionen s. Schwefligsaure Salze.
Sulfthiocarbondiglykolsäure $C_5H_8O_5S_3$.
Synthese, über die bei der S. der Benzolhomologen nach Friedel u. Crafts entstehenden, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoffe u. Aluminiumchloridfermente enthaltenden Verbindungen (G. Gustavson) 72, 57.

Tellur, Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Tellurs nach G. Frerichs (A. Gutbier u. W. Wagenknecht) 71, 54.
Tetraäthyldiamidobenzhydrol $C_{21}H_{30}ON_2$.
Tetrabrombenzalazin s. Benzalazin.
Tetramethyldiamidobenzhydrol $C_{17}H_{22}ON_2$.
Tetramethyldiamidoditolylhydrol $C_{19}H_{26}ON_2$.
Thermochemische Studien, allgemeine Theorie der Verbrennungs- u. Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im gas- oder dampfförmigen Zustande, nebst Beurteilung der Resultate der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten „Th. St.“ (J. Thomsen) 71, 164; Antwort an Hrn. Jul. Thomsen hinsichtlich seiner Beurteilung (Jan. 1905) meiner „Th. St.“ (D. Lagerlöf) 72, 80; Hrn. Daniel Lagerlöfs „Antwort“ (Jul. Thomsen) 72, 341.
Thioacetamide, über arylsulfonierte Th. (J. Tröger u. W. Hille) 71, 231; (J. Tröger u. P. Vasterling) 72, 339.
p-Toluolazodiäthylanilin $C_{17}H_{21}N_3$.
Trimethylphenylhydrazin s. ψ-Cumylhydrazin.
Trinitrobenzol s. Reduktion.
Trioxymethylen CH_2O.
Triphenylmethan, Bezeichnung des Tr.s als „Tritan“ (H. von Liebig) 72, 115.
Triphenylmethanfarbstoffe, über den Einfluß der Stellung von Methyl- u. Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter d. Tr. (F. Reitzenstein u. O. Runge) 71, 57.
Triphenylmethylfrage, zur Tr. (B. Flürscheim) 71, 505.
„Tritan“ s. Triphenylmethan.
Trithiocarbondiglykolsäure $C_5H_6O_4S_3$.
Trithiocarbonsäure CH_2S_3.

Vanillin $C_8H_8O_3$.

Wasserstoffsuperoxyd s. Autoxydation.

Xanthogensäuren s. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure.
p-Xylylhydrazin $C_8H_{12}N_2$.

Zucker, über die Bildung von Lävulinsäure u. von Alkohol aus Z. (E. Erlenmeyer jun.) 71, 382.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, Eisenchlorid u. F. (A. Benrath) 72, 222; Eisenchlorid u. Trioxymethylen 223; quantitative Bestimmung des F.s (C. Goldschmidt) 72, 343; über den Nachweis von F. (C. Goldschmidt) 72, 536.

CH_2O_2 Ameisensäure, Äthylester der Äthylxanthogen-A. (B. Holmberg) 71, 264; Eisenchlorid u. A. (A. Benrath) 72, 224, 229; Aluminiumchlorid u. A. 232.

CH_2S_3 Trithiocarbonsäure, über die Reaktion zwischen chlorkohlensaurem Äthyl u. dem Kaliumsalz der Tr. (B. Holmberg) 71, 278.

CH_4O Methylalkohol, Eisenchlorid u. M. (A. Benrath) 72, 220.

— 1 III —

CH_4ON_2 Harnstoff, Untersuchungen über die Einwirkung von H. auf Verbindungen der Cyanessigsäure (G. Frerichs u. L. Hartwig) 72, 489.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2O_3$ Glyoxylsäure, Ammoniumsalz des Gl.-o-nitrophenylhydrazons (M. Busch u. W. Wolbring) 71, 370; Ammoniumsalz des Gl.-p-nitrophenylhydrazons 373; Gl.-o-bromphenylhydrazon 374; o-Jodphenylhydrazon der Gl. 375.

C_2H_4O Acetaldehyd, Eisenchlorid u. A. (A. Benrath) 72, 226.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, über arylsulfonierte Amide, Nitrile u. Thioamide der E. (J. Tröger u. W. Hille) 71, 201; Äthylxanthogen-E. (B. Holmberg) 71, 266; Methylxanthogen-E. 273; Eisenchlorid u. E. (A. Benrath) 72, 227; 230; Aluminiumchlorid u. E. 233; Calciumchlorid u. E. 235; andere Chloride u. E. 237.

C_2H_6O Äthylalkohol, Eisenchlorid u. Ä. (A. Benrath) 72, 224.

C_3-Gruppe.

C_3H_4O Akroleïn, über die A.-Darstellung nach dem Borsäureverfahren (G. Lockemann u. O. Liesche) 71, 474.

$C_3H_4N_4$ Malonsäure, über die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen u. M. (M. Busch u. W. Wolbring) 71, 366; o-Nitrophenyldiazoniumsalz u. M. 370; p-Nitrophenyldiazoniumsalz u. M. 372; o-Bromphenyldiazoniumacetat u. M. 373; o-Jodphenyldiazoniumacetat u. M. 375; o-Chlorphenyldiazoniumacetat u. M. 376.

C_3H_5J Allyljodid, über das Verhalten von Bernsteinsäureäthylester zu A. in Gegenwart von Zink (A. Kasansky) 71, 249.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, α-Äthylxanthogen-P. (B. Holmberg) 71, 275; β-Äthylxanthogen-P. 276; Verhalten von Eisenchlorid gegen P.

(A. Benrath) 72, 232; Aluminiumchlorid u. P. 234; Calciumchlorid u. P. 236.

$C_3H_6O_3$ Äthylenmilchsäure, Darstellung der β-Methylisobutyl-Ä. (D. Marko) 71, 263; Äthylenmilchsäure, über die β-Äthylphenyl-Ä. (P. Michnowitsch) 71, 427.

— 3 III —

$C_3H_3O_2N$ Cyanessigsäure, Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der C. (G. Frerichs u. L. Hartwig) 72, 489.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6O_3$ Essigsäureanhydrid, die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von E. (W. P. Jorissen u. W. E. Ringer) 72, 173.

$C_4H_{10}O$ Äthyläther, Eisenchlorid u. Ä. (A. Benrath) 72, 225.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8O_3$ Lävulinsäure, über die Bildung von L. u. von Alkohol aus Zucker (E. Erlenmeyer jun.) 71, 382.

— 5 III —

$C_3H_6O_4S_3$ Trithiocarbondiglykolsäure (B. Holmberg) 71, 281.

$C_5H_6O_5S_2$ Dithiocarbondiglykolsäure (B. Holmberg) 71, 287.
Sulfthiocarbondiglykolsäure 71, 291.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Resorcin, über die Vereinigung von Benzil mit B. (H. von Liebig) 72, 105.

— 6 III —

$C_6H_3Cl_2J$ p-Dichlorjodbenzol, Darstellung des p-D.s (C. Willgerodt) 71, 540.

$C_6H_3Br_2J$ Dibromjodbenzol, Darstellung des p-D.s (C. Willgerodt) 71, 553; v-m-D. 562.

— 6 IV —

$C_6H_3Cl_2JO$ p-Dichlorjodosobenzol (C. Willgerodt) 71, 542; Salze desselben 543 u. ff.

$C_6H_3Cl_2JO_2$ p-Dichlorjodobenzol (C. Willgerodt) 71, 544.

$C_6H_3Br_2JO$ Dibromjodosobenzol (C. Willgerodt) 71, 554; Salze dess. 555; v-m-D. 563.

$C_6H_3Br_2JO_2$ p-Dibromjodobenzol (C. Willgerodt) 71, 556; v-m-D. 565.

$C_6H_4OCl_2J$ p-Dichlorphenyljodiniumhydroxyd, über Di-p-D. u. einige Salze dess. (C. Willgerodt) 71, 545; Phenyl-p-D. u. Salze dess. 547; p-Tolyl-p-D. u. Salze 548; Monojod-di-p-D. u. Salze dess. 550; Salze des Dichloräthyl-p-D.s 551.

$C_6H_6O_4N_2S$ Diazobenzolsulfat, über die Einwirkung von schwefliger Säure auf D. (J. Tröger, W. Hille u. V. Vasterling) 72, 511, 527; Bildung einer roten Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_6N_4S$ 530.

$C_6H_7OBr_2J$ Dibromphenyljodiniumhydroyyd, über Di-p-D. u. Salze dess. (C. Willgerodt) 71, 557; Phenyl-p-D. u. Salze dess. 558 p-Tolyl-p-D. u. Salze dess. 559; v-m-D. 565.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O Benzaldehyd, die Oxydation von B. durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (W. P. Jorissen u. W. E. Ringer) 72, 173.

$C_7H_6O_2$ Oxybenzaldehyd, p-O. und β-Naphtylamin (M. Rogow) 72, 318; p-O. u. β-Naphtol 320; m-O. u. β-Naphtol 321.

C_7H_9N Benzylamin, über B. (E. Mohr) 71, 316; Reduktion des B.s (H. Franzen) 72, 218.

— 7 III —

C_7H_5ON Phenylisocyanat, Einw. von Wasser auf Ph. (E. Mohr) 71, 146; Einw. von verd. Kalilauge auf Ph. 147; Nachweis des Ph.s bei der Zersetzung des Benzoylchloramids in warmer wäßriger Lösung (E. Mohr) 72, 302.

$C_7H_7O_4N$ Gallamid, Farbstoff aus G. u. Benzoldiäthylanilin (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 259; Reduktion der aus G. u. p-Toluolazodiäthylanilin erhaltenen Farbstoffbase 260.

$C_7H_7N_2Cl$ Diazo-m-toluolchlorid, über die Einwirkung von schweflige Säure auf D. (J. Tröger, W. Hille u. P. Vasterling 72, 511; Bildung einer roten Sulfonsäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ 512

— 7 IV —

C_7H_6ONCl Benzoylchloramid, über Darstellung des B. (E. Mohr) 72 298; Nachweis des Phenylisocyanats bei der Zersetzung des B.-Kaliums in warmer wäßriger Lösung 302.

C_8-Gruppe.

$C_8H_8O_3$ Vanillin, V. u. β-Naphtylamin (M. Rogow) 72, 319.

$C_8H_{11}N$ Phenyläthylamin, über α-Ph. (E. Mohr) 71, 317; über die Einw. von kochender, verd. Salzsäure auf α-Ph. 318; Benzoylderivat des α-Ph. 321; Beiträge zur Kenntnis der optisch aktiven Ph.e (α-Aminoäthylbenzole) (J. M. Lovén) 72, 307.

$C_8H_{12}N_2$ p-Xylylhydrazin, über p-X. u. einige Salze desselben (C. Willgerodt u. W. Lindenberg) 71, 398; Kondensationsprodukte des p-X.s mit Aldehyden u. Ketonen 400; Pikryl-p-X. u. Derivate dess. 400; o-p-Dinitrophenyl-p-X. u. Derivate dess. 403; 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-X. u. Derivate dess. 407.

p-Äthylphenylhydrazin, Darstellung des p-Ä.s (C. Willgerod u. H. Harter) 71, 409; Salze des p-Ä.s 410; Hydrazone 411; Pikryl-p-Ä. u. Derivate dess. 412; o-p-Dinitrophenyl-p-Ä. u. Derivate dess. 414.

$C_8H_{14}O_4$ Bernsteinsäureäthylester, über das Verhalten von B. zu Jodallyl in Gegenwart von Zink. Synthese des γ-Diallylbutyrolaktons u. seine Eigenschaften (A. Kasansky) 71, 249.

— 8 V —

$C_8H_7OCl_2Br_2J$ p-Dibromphenyldichloräthyljodiniumhydroxyd, Salze des p-D.s (C. Willgerodt) 71, 561.

C_9-Gruppe.

$C_9H_{10}O_2$ Hydrozimmtsäure, über Darstellung des Chlorids der H. (E. Mohr) 71, 322; Piperidid der H. 324; Benzoïnester der H. 325; Benzylamid der H. 325; α-Phenyläthylamid der H. 328.

$C_9H_{14}N_2$ ψ-Cumylhydrazin, Darstellung des ψ-C. (C. Willgerodt u. F. Herzog) 71, 385; Pikryl-ψ-C. u. Derivate desselben 387; v-p-Dinitrophenyl-ψ-C. u. Derivate dess. 390; 2-Nitro-5-chlorphenyl-ψ-C. u. Derivate dess. 395; Acyl-ψ-C.e 397.

$C_9H_{18}O$ Allylmethylisobutylcarbinol, über A. (D. Marko) 71, 258; Essigsäureester des A.s 260; Dihydroxylverb. des A.s 261; Essigsäureester der letzteren 261; Salze 262.

— 9 III —

$C_9H_{12}ON_2$ Phenyläthylharnstoff, über α-Ph. (E. Mohr) 71, 321.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8O$ Naphtol, p-Oxybenzaldehyd u. β-N. (M. Rogow) 72, 320; m-Oyybenzaldehyd u. β-N. 321.

$C_{10}H_9N$ Naphtylamin, p-Oxybenzaldehyd u. β-N. (M. Rogow) 72, 318; Vanillin u. β-N. 319.

$C_{10}H_{10}N_2$ Amidochinaldin, über 7-A. (E. Alber) 71, 39; Darstellung 47; Benzoyl-7-A. 51; Acetyl-7-A. 52; Pikrat 53.

$C_{10}H_{12}O$ Benzylaceton, Nitrierung von B. (E. Alber) 71, 44; Reduktion von o-p-Dinitro-B. zu 7-Amidochinaldin 47.

$C_{10}H_{12}O_3$ γ-Diallyl-γ-oyybuttersäure (A. Kasansky) 71, 250.

$C_{10}H_{14}O_2$ γ-Diallylbutyrolakton, Synthese des γ-D. (A. Kasansky) 71, 249.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{14}O_2$ Benzyläthylessigsäure, über B. (E. Mohr) 71, 333; Chlorid der B. 334; Anilid der B. 339; Darstellung der beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamide der B. 340; Trennung derselben 341; das hochsiedende α-Phenyläthylamid der B. 347; das niedrig siedende Amid 352; hydrolytische Spaltung 355.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{11}N$ Benzalanilin, Reduktion des B.s (H. Franzen) 72, 218.

$C_{13}H_{12}N_2$ Benzalphenylhydrazon über die Reduktion des B.s (H. Franzen) 72, 214; Reduktion des p-Isopropyl-B.s 215.

$C_{13}H_{12}N_4$ Formazylwasserstoff, o-Dijod-F. (M. Busch u. W. Wolbring) 71, 376.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, über die Vereinigung von B. mit Resorcin (H. von Liebig) 72, 105.

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzalazin, über die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrom-B. (R. Stollé) 71, 30.

$C_{14}H_{13}N$ Benzalbenzylamin, Reduktion des B.s (H. Franzen) 72, 218.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}O_3N$ Dibenzhydroxamsäure, Darstellung der D. (E. Mohr) 71, 136; Zersetzung des Kaliumsalzes 137; qualitativer Nachweis der D. mittels der Chlorkalkreaktion 144; Zersetzung des Natriumsalzes der D. 145.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{17}N$ Äthylbenzylanilin, zur Kenntnis des Ä.s (R. Gnehm) 71, 150.

$C_{15}H_{19}N_3$ o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin, über einige Derivate des o-A.s (R. von Walther u. R. Bamberg) 71, 153; Kondensation des o-A.s mit verschiedenen Aldehyden 156; Triazinderivat des o-A.s 159, 162.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{19}N_3$ Benzolazodiäthylanilin (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 249; Salze 250; Farbstoff aus Gallamid u. B. 259.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{21}N_3$ p-Toluolazodiäthylanilin (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 251; Reduktion der aus Gallamid u. p-T. erhaltenen Farbstoffbase 260.

— 17 III —

$C_{17}H_{22}ON_2$ Tetramethyldiamidobenzhydrol, Kondensationen mit T. (F. Reitzenstein u. O. Runge) 71, 103.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{36}O_4$ Dioxystearinsäure, das Verhalten einiger Salze der aus Ölsäure durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat dargestellten D. beim Erhitzen auf hohe Temperaturen (N. u. Al. Saytzeff) 71, 422; Darstellung von Ketostearinsäure 425, 426.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{17}N$ p-Amidotriphenylmethan, über einige Derivate des p-A.s (C. Thomae) 71, 566.

— 19 III —

$C_{19}H_{26}ON_2$ Tetramethyldiamidoditolylhydrol, Kondensationen mit T. (F. Reitzenstein u. O. Runge) 71, 112.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{12}O_5$ Fluoreszeïn, über Fl. u. die Nichtexistenz des β-Dinitro-p-dibrombenzols (G. Heller u. H. L. Meyer) 72, 197.

$C_{20}H_{14}O_3$ Dioxytritansäurelakton, über das 3,5-D. (H. von Liebig) 72, 125; Konstitution u. Eigenschaften des Äthers des 3,5-

D.s 134; über die Umwandlung des 3,5-D.s in fluoreszierende Substanzen 135; 2,4-D. 142, 146; 3-5-D. 142, 143, 148; Äther des 3-5-D.s 145, 169; Äther u. Ester 149; verschiedene Derivate u. Spaltungsprodukte des 3,5-D s 164.

$C_{20}H_{18}O_4$ Dioxytritansäure, 3,5-D. (H. von Liebig) 72, 146; Äther des Anhydrids der 2,4-D. 142, 144; Salze der 3,5-D. 156; Umwandlung der Salze 161.

$C_{20}H_{21}N_3$ Naphtalin-α-azodiäthylanilin (R. Gnehm u. L. Bauer) 72, 252; β-Derivat 253.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{14}O_3$ Methoxy-m-oxytritansäurelakton (H. von Liebig) 72, 153.

— 21 III —

$C_{21}H_{30}ON_2$ Tetraäthyldiamidobenzhydrol, Kondensationen mit T. (F. Reitzenstein u. O. Runge) 71, 111.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}O_3$ Äthoxy-m-oxytritansäurelakton (H. von Liebig) 72, 155.

$C_{22}H_{20}O_4$ Dimethoxytritansäure, 3,5-D. (H. von Liebig) 72, 152; Methylester der D. 151; Salze der 3,5-D. 160; Äther der 3,5-D. 172; Dimethylester des letzteren 171.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{24}O_4$ Diäthoxytritansäure (H. von Liebig) 72, 155; Äthylester der 3,5-D. 154.

No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

REDIGIRT

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE. BAND 78.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Seite

Arthur Michael: Über die Darstellung reiner Alkylmalonester . . 567

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIV. W. König: Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol 566

Berichtigungen 568

Register 568

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes.

Die wahre Einheit von Religion und Wissenschaft.

Vier Abhandlungen von Dr. **J. H. Ziegler:** 1. über den eigentlichen Begriff der Natur, 2. über das wahre Wesen der sog. Schwerkraft, 3. über die wahre Ordnung der chemischen Elemente und deren Zusammensetzung und 4. über den Sonnengott von Sippar. (192 S. mit verschiedenen Abbildungen und Tabellen. Komm.-Verlag: Art. Institut Orell Füssli, Zürich 1904. Preis Mk. 4).

Die erste dieser vier Abhandlungen beweist, daß der Begriff der Natur eins ist mit dem Begriff der unteilbaren Einheiten der Masse oder Substanz, d. h. mit der Gesamtheit bezw. einem beliebigen Teil der allerletzten, an sich und unter sich völlig einheitlichen Überbleibsel aller wirklichen Vorgänge bezw. Zustände und unseren Vorstellungen davon. Diese unteilbaren Wirklichkeiten oder wirklichen Atome bilden demnach auch schon die eigentliche Grundlage unserer drei allerersten Verstandesunterschiede: der Kraft, des Raumes und der Zeit. Unter Urkraft verstehen wir das unbedingt Letzte im positiven oder bejahenden Sinne. Raum und Zeit sind ihre beiden, sowohl von ihr als von einander durchaus verschiedenen Verneinungen oder Negationen. Alle wirken, unbedingt genommen, durchaus gleich und sind als unbedingte Einheiten gleichförmig und ewig. Die Atome der positiven Wirklichkeit sind auch einheitlich dicht; sie stellen die einzigen vollen Vollkommenheiten dar. Als vollendet dichte und folglich auch vollendet harte »Wirklichkeiten« von gleichmäßigster Form können diese unteilbaren Gleichheiten nur aus für einander völlig undurchdringlichen, durchaus unelastischen und ewig gleichbewegten Kügelchen bestehen, aus Bewegtheiten von der gleichen Geschwindigkeit wie der des allein völlig ungehemmten und deshalb allein ganz einrichtigen, vergänglichsten Naturvorgangs, des 300 000 km in der Sekunde zurücklegenden Lichtes. Die formlose Masse besteht demnach aus lauter Lichtkügelchen, aus Lichtpunkten, von einem sehr kleinen, noch nicht einmal einen billionstel Millimeter betragenden Durchmesser. Diese »wirklichen« Punkte verhalten sich wegen ihrer völlig gleichmäßigen Form und Bewegung und ihrer völligen Härte selbstverständlich gegenseitig immer und überall völlig gleich, was notwendig auch die völlige Gleichmäßigkeit

ihres gegenseitigen Ersatzes in allen »Zuständen« aus allen »Umständen« mit sich bringt. Vom Standpunkt des Scheins, d. h. dem ihrer verschiedenen »eigentlich«, »selbst« oder »an sich« nicht vorhandenen Relativität oder Verhältnisse, den »uneigentlichen« Zuständen der »eigentlichen« Ewigkeiten, ist das Formen formende Prinzip, »die Masse«, formlos, vom eigenen Standpunkt aus besteht es dagegen aus lauter Kügelchen und ist somit »eigentlich« kugelförmig. Mit Bezug auf ihre, unsere Fassungskraft weit übersteigende und folglich für uns unendlich grosse oder unzählige Zahl, sind die wirklichen Punkte unendlich klein, »im Gegenteil«, d. h. als selbst durchaus unveränderliche Größen sind sie wieder endlich groß. Ihre unendliche Masse ist notwendig auch unendlich teilbar, mit Rücksicht auf ihre unveränderliche Unzahl oder bestimmte Zahl, ist ihre Teilbarkeit dagegen endlich. Alle Lichtpunkte sind völlig willen-, ziel- und zwecklos, aber durchaus notwendig, d. h. ihr »Zufall«, die Art ihres Zusammentreffens, ist für das Maaß ihrer Richtungsänderung allein maßgeblich; von willkürlicher oder freiwilliger Rotation und irgend einer in ihnen tätigen und sie lenkenden Psyche ist dabei keine Rede, da jede Seele nur ein veränderlicher Zustand ist, dessen unteilbaren Einheiten mit denen der ewigen, die ganze Welt durchdringenden und sie in jedem neuen Zeitpunkt neu herstellenden Weltseele eins sind. Diese Seelenatome, die Lichtpunkte, sind die »selbständigen« Arbeiter, welche, indem sie alle Dinge formen, beständig »notwendige« Arbeit leisten; es sind die Soldaten der himmlischen und irdischen Heerscharen, welche dort alle ungreifbaren geistigen Formationen, da alle greifbaren körperlichen formieren.

Die Gesamtheit der Zustände oder Verschiedenheiten der Lichtpunkte teilt sich von selbst in eine schwachmassige und in eine starkmassige Hälfte. Die erstere umfaßt alle relativ bewegten, geistigen oder, um den etwas willkürlichen wissenschaftlichen Ausdruck zu gebrauchen, kinetischen Naturerscheinungen, die letztere alle relativ ruhigen, körperlichen oder potenziellen Formen der Energie. Die ersteren zerfallen gemäß den von den drei Hauptdimensionen des Raumes abhängigen drei Hauptverschiedenheiten der Zustände- oder Formenbildung in Farben, Töne und Luftarten, die letzteren mit derselben Notwendigkeit in Dämpfe, Flüssigkeiten und Festigkeiten. Jene stellen die sog. lebendigen Kräfte, diese die sog. toten Dinge, das Materielle im Sinne des gewöhnlichen Materialisten, dar. Jene sind in sich offene und für sich allein unwägbare, diese in sich geschlossene, direkt wägbare Formen. Jene bewerkstelligen nach und nach völlige Raumdurchwirkung, -beherrschung oder völligen Raumabschluß, diese allmählich die völlige Auffüllung der verschiedenen raumbeherrschenden Wirkungen. Alles Werden ist Stauung, alles Vergehen Entstauung von Lichtpunkten. Ihr einfachster »Zustand« ist der des Lichtes; es ist der Zustand völliger Entstauung, wo sich die zuständigen Lichtpunkte zwar wohl berühren, aber ohne daß diese Berührung im nächsten Zeitpunkt eine Richtungsveränderung der sich berührenden Undurchdringlichkeiten

notwendig macht, wo sie also in gleicher Weise weitergehen, wie wenn keine Berührung stattfände; wo ihr Zusammenstoß stoßlos ist, wie die dunkelste Farbe, das tiefste Schwarz, lichtlos. Dieser »Zustand« des Lichtes stellt zum Unterschiede von seinen zuständigen ewigen Einheiten, dem ewigen Lichte, als dessen einfachstes inneres Verhältnis, das weltliche Licht dar. Es ist die ursprünglichste Form des Formlosen, sein erster weltlicher Begriff, die erste Bedingtheit des Unbedingten, dessen erster Abkömmling oder der erste und eingeborene Sohn des Allmächtigen, der in seinem Tun und Lassen für sich und für uns gleich unbedingt ist wie er. Das Atom dieser völligen Entstauung der Lichtpunktmasse oder das relativ letzte, relativ unteilbare Teilchen des Lichtzustandes ist demnach durchaus verschieden von dem unbedingten Atom der unbedingten Masse. Es besteht nicht aus einem einzigen Lichtpunkt, sondern aus vieren, die paarweise in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbeistrahlen, sodaß das eine Paar den Fluß, das andere den Gegenfluß eines beliebig langen ganzen Lichtstrahles darstellt. Das Atom der »unbedingten Wirkung« des Lichtes fällt also mit der Hauptachse zusammen, welche jedem Ding zugrunde liegt und worauf es sich zuletzt immer zurückführen läßt oder worin es sich zuletzt von selbst auflösen würde und die nichts anderes ist als die wirklich kürzeste Dimension des Raumes.

Die zweite Abhandlung führt die, wegen ihrer Veränderlichkeit als eine bloße Kampfform von Lichtkügelchen oder als bloßen Schein von Wahrheit bezeichnete Schwerkraft auf jene letzte Ursache aller Dinge, die Lichtpunkte, zurück und zeigt damit ihre völlige Gleichheit mit der chemischen Affinität, womit ihre Unbegreiflichkeit beseitigt und der Traum Berthollet's verwirklicht ist.

In der Abhandlung über die chemischen Elemente werden diese, unter Zugrundelegung einer allgemeinen Vergleichs- bezw. Unterscheidungsformel, in ein neues System gebracht, das die Vorzüge des elektro-chemischen von Berzelius und des neueren, aus der Ordnung der Atomgewichte hervorgegangenen Meyer-Mendelejeff'schen in sich vereinigt. Mittelst dieses Systems wird dann die wahrscheinliche Zusammensetzung der Elemente ermittelt und damit der Experimentalchemie die Möglichkeit geboten, sich nunmehr mit Aussicht auf Erfolg an die Synthese der einfacheren Elemente heranzuwagen.

Im Aufsatz über den Sonnengott von Sippar wird auf Grund der völligen Übereinstimmung der neuen universellen Weltformel mit dem heiligsten Symbol der alten babylonischen Sonnenpriester nachzuweisen versucht, daß jene schon diesen bekannt gewesen sein mußte, wie nicht minder denen der alten Trakier und Germanen und auch denen der Inkas und Azteken; daß sie somit keineswegs als ein neues und leichtfertiges Hirngespinst, sondern im Gegenteil als eine uralte, im höchsten Maaße verehrungswürdige Wahrheit zu betrachten ist, ja offenbar als nichts anderes, als der längst verloren geglaubte »Stein der Weisen«. Sein bisheriger Verlust hätte sonach gar nie dieses Objekt selbst, sondern ledig-

lich dessen wahre Bedeutung betroffen. Das gleiche Symbol spielt auch heute noch unter dem Namen »Rad des Gesetzes« bei den Buddhisten eine Hauptrolle und fehlt weder auf ihren Tempeln noch Hausaltären, was beweist, dass sich hier die einst im Altertum überall vorhandene Einheit von Religion und Wissenschaft wenigstens noch zum Teil erhalten hat.

Die große Übereinstimmung der neuen Naturauffassung Zieglers mit der des hohen Altertums und ihre vollendete innere Einheit unterscheidet sie aufs vorteilhafteste von dem heutigen, hauptsächlich durch Häckel und Ostwald vertretenen Pseudomonismus, wo Kraft und Stoff noch immer als unbegriffene und deshalb auch unvereinbare Verschiedenheiten fungieren. Ihre vollkommene Einheit stempelt sie geradezu zu der einzig möglichen, zur einzig wahren, unvergänglichen. Sie ist die allein begreifliche, weil sie im Gegensatz zu allen anderen zum ersten Mal auch beim einheitlichen Begriff der Wirklichkeit die erste und wichtigste Forderung erfüllt, welche an jede klare Vorstellung gestellt werden muß, da ohne sie gar keine denkbar ist, nämlich die Forderung einer bestimmten Form oder Räumlichkeit des vorzustellenden Gegenstandes. Die neue Naturanschauung ist wieder eine wahrhaft wirkliche, weil sie zuerst auch wieder die Form der nur »scheinbar« formlosen, »wahrhaftig« aber ewig gleichförmigen einzigen Bestandteile der Allmacht einsieht, was bekanntlich alle früheren übersehen hatten, trotzdem ein bestimmtes Raumerforderniß für das Unbedingte genau so selbstverständlich ist, wie bei seinen Bedingtheiten, den Dingen. Das bisherige Versehen rührt offenbar daher, daß die kollektive Einheit der ewigen Masse in all' ihren Erscheinungen ausschließlich vom Standpunkt ihrer Veränderlichkeit und Teilbarkeit, d. i. dem von der induktiven Experimentalwissenschaft vertretenen Standpunkt des Scheines, von dem aus sie formlos ist, beurteilt wurde und nicht auch vom Standpunkt ihrer eigentlichen Unveränderlichkeit und Unteilbarkeit aus, demjenigen der Wahrheit. Man hatte ob der Induktion die, die einfache Wahrheit voraussetzende Deduktion vergessen. Dieser anscheinend unscheinbare Fehler machte es dann allen, auch den größten Denkern, unmöglich, ans Ziel wahrer Erkenntnis zu gelangen. Die fehlende Hauptsache ließ sie im Ungewissen. Mit seiner Vermeidung ist nun endlich der richtige Schlüssel zum wahren Verständnis aller Dinge, die wirkliche Wahrheit, gefunden. Außer dem Rätsel der Schwerkraft wurde hier damit zum ersten Mal auch der notwendige Zusammenhang der fünf Sinne mit ihren natürlichen Ursachen, den fünf Aggregatzuständen, erschlossen und ebenso die wahre Ursache der heute so lebhaft umstrittenen Radioaktivität. Dieser Gegenstand wurde vom Verfasser noch in einer besonderen, im gleichen Verlag erschienenen Schrift: Die wahre Ursache der hellen Lichtstrahlung des Radiums (54 Seiten Mk. 1.50) eingehend behandelt.

[illegible] Chemie in [illegible] Dr. Georg Bredig [illegible]

Band I: [illegible] (Professor an der Technischen Hochschule in [illegible]) [illegible] wässeriger Lösungen. gr. 8°. XVII u. [illegible] Seiten. Mit 121 Abbildungen im Text. brosch. Mk. 20.—, geb. Mk. 21.—

Band II: [illegible], Dr. C. (Professor an der Universität Graz), Physikalisch-chemische Mineralogie. gr. 8°. XI und 273 Seiten. Mit 66 Abbildungen im Text. brosch. Mk. 12.—, geb. Mk. 13.—

Der Herausgeber dieses Handbuches dürfte bekannt genug sein, um eine gute Arbeit zu gewährleisten; es hat sich ihm eine große Zahl von Bearbeitern zur Verfügung gestellt, so daß vom ganzen Handbuche etwa 12 kleinere und größere Bände im Laufe der nächsten Jahre erscheinen werden. Die verschiedenen Gebiete werden in zwangloser und voneinander [illegible] Reihenfolge, d. h. in „Einzeldarstellungen" von speziellen Fachleuten behandelt.

[illegible] der Biorsächemie. Von Dr. A. Hantzsch. Professor der Chemie a. d. Universität Leipzig. 2. Auflage. 8°. VIII u. 168 Seiten. brosch. Mk. 560, geb. Mk. 640

[illegible] Bearbeitung hat diese 2. Auflage den Charakter eines Grundrisses [illegible] Die Brauchbarkeit des Buches spricht neben dem Erfordernis einer [illegible] daß das Buch sowohl eine französische Bearbeitung als auch eine Übersetzung ins Englische und ins Russische gefunden hat.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für [illegible], chemische und technische Zwecke.

[illegible] Analysenwaagen

[illegible] nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

[illegible]

Georg Wittrich

Celle (Hannover),

Mechanisches Institut

(gegründet 1860).

Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Garantirt reine Reagentien,

den Anforderungen entsprechend, die Dr. Beckmann in seinem „Untersuchungsmethoden", Abthg. Prüfung der Reagentien, Berlin, Springer's Verlag, 2. Aufl., und Dr. Krauch in seiner Schrift: „Die Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit", 2. Aufl., Springer's Verlag, festgestellt haben, liefert:

E. MERCK, Darmstadt.

Preislisten stehen zu Diensten.

Garantirt reine Reagentien.

Spezielle Lösungen für Elektrolyse und Stöngeranalyse nach Vorschriften des Vereins der Deutschen Gärtnerbeamten.

Farbstoffe und Farbhölzer, Farbstoffmischungen, Reiben und Konservierungs-Flüssigkeiten, Chemikalien und Präparate für [illegible] Bakteriologische und mikroskopische Untersuchungen.

Reagentien für Mikrochemie.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

R. de Haën, Chemische Fabrik „List"

in [illegible] bei Hannover.

Filterpressen * Pumpen * [illegible]

[illegible]

A. L. G. Dehne, [illegible]

[illegible]

Fr. Chr. Pfrentscher

[illegible]

Zwickau i. Sachsen.

Auf mehr als [illegible] Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt (gegen 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren usw.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

[illegible]

[illegible]

[illegible]